



Manipulation optique de l'organisation de chromophores non-linéaires et luminescents

Sébastien Bidault

► To cite this version:

Sébastien Bidault. Manipulation optique de l'organisation de chromophores non-linéaires et luminescents. Physique Atomique [physics.atom-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2004. Français. NNT : . tel-00008635

HAL Id: tel-00008635

<https://theses.hal.science/tel-00008635>

Submitted on 2 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Manipulation optique de l'organisation de chromophores non-linéaires et luminescents

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 juillet 2004

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Cachan

(spécialité Sciences Physiques)

par

Sébastien Bidault

Composition du jury

<i>Président :</i>	M. Martial Ducloy	(Institut Galilée, Université Paris XIII)
<i>Rapporteurs :</i>	M. Eric Freysz	(CPMOH, Université Bordeaux I)
	M. François Hache	(LOB, École Polytechnique)
<i>Examineurs :</i>	Mlle Sophie Brasselet	(LPQM, ENS Cachan)
	M. Fabrice Charra	(DRECAM, CEA Saclay)
	M. Olivier Maury	(Institut de Chimie, Université Rennes I)
	M. Joseph Zyss	(LPQM, ENS Cachan)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier toutes les personnes qui ont participé activement à ce travail de thèse, ainsi que toutes celles qui, au laboratoire comme en dehors, m'ont permis de m'épanouir pleinement au cours de ces quatre dernières années. J'espère qu'elles se reconnaîtront dans ce message et qu'elles excuseront l'absence d'une liste exhaustive.

Plus particulièrement, je suis très reconnaissant envers Joseph Zyss, directeur du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, de m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet de thèse si éloigné de mes études passées et qui m'a permis de découvrir les charmes de l'optique non-linéaire et de domaines illégitimement méconnus des mathématiques. Je le remercie d'avoir assuré avec dynamisme la direction de ce travail en me prodiguant des conseils aussi bien sur les nombreux aspects théoriques abordés ici que sur ma future carrière scientifique.

Je remercie vivement Sophie Brasselet qui a encadré au jour le jour cette étude en faisant preuve d'un engagement sans failles et d'une énergie considérable compte tenu de sa charge de travail. Je lui suis reconnaissant d'avoir su s'adapter à mes méthodes de travail pour rendre cette collaboration des plus fructueuses en insufflant de la rigueur aux moments opportuns tout en me laissant un contrôle certain des orientations de cette thèse. Elle s'est également fortement investie dans la correction de ce manuscrit, je lui en suis profondément reconnaissant.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait l'ensemble des membres du jury en acceptant de lire et de juger ce travail : Messieurs Martial Ducloy et Fabrice Charra et tout particulièrement Messieurs Éric Freysz et François Hache pour avoir assumé la tâche de rapporteurs.

Outre sa participation à ce jury de thèse, je tiens à remercier Olivier Maury pour

Remerciements

avoir permis, avec Lydie Viau et Hubert le Bozec de l'Université de Rennes, une collaboration fertile sur les complexes organométalliques photoisomérisables. Merci de m'avoir permis d'introduire un peu de chimie dans ce manuscrit et d'avoir pris le temps de le commenter en détails.

Je tiens également à remercier les différentes personnes qui ont participé de façon plus ou moins indirecte à ce travail. En particulier Rozenn Piron avec qui j'ai forgé une amitié en partageant un banc de manip pendant deux ans, Jérôme Gouya avec qui j'ai démarré la thématique des mémoires non-linéaires pendant son stage de DEA ou encore Dan Wright, André Clouqueur, Dominique Josse, Jean-Pierre Madrange, Françoise Million et Roland Hierle pour leurs aides techniques. Je suis également reconnaissant envers Michel Dumont et Isabelle Ledoux d'avoir pris le temps de répondre à mes diverses questions sur les systèmes chimiques considérés.

J'ai eu l'occasion de partager l'existence de thésard avec des jeunes docteurs avec qui j'ai passé d'excellentes années au laboratoire : Patrick, Véronique, Tahar et en particulier Christelle et Guillermo que je remercie pour leur amitié ; mais aussi avec des futurs docteurs à qui je souhaite le plus de réussite possible pour leur soutenance : Patrice, Timothée, Ngan, Romain, Quoc, Khuyen et Nicolas, partenaire de natation hors pair. Je remercie également tous les membres temporaires et permanents du laboratoire que j'ai côtoyé au cours de ces quatre dernières années pour leur bonne humeur et leur gentillesse : Angela, Kasia, Gabriel, Étienne, Sara, Emmanuelle, Jean-François, François, Thanh...

Mes derniers remerciements iront à ma famille et à mes amis qui ont oeuvré dans l'ombre, et sûrement à leur insu, au bon accomplissement de ce travail.

Table des matières

Remerciements

Préface

Partie I Décomposition sphérique de l'interaction molécules-champs : sonde et contrôle des paramètres d'ordre orientationnels des chromophores

Chapitre 1

Lecture optique d'un milieu moléculaire statistiquement organisé

1.1	Réponse d'une molécule à une excitation monochromatique résonnante	8
1.1.1	Modèle semi-classique envisagé	13
1.1.2	Evaluation des polarisations induites oscillant à des harmoniques de ω	14
1.1.3	Evaluation des polarisations déphasées	16
1.2	Lecture de l'ordre moléculaire	19
1.2.1	Générations cohérentes et incohérentes d'harmoniques de ω	21
1.2.2	Intensité de fluorescence	25
1.2.3	Anisotropie de génération d'harmoniques : introduction d'un formalisme sphérique irréductible.	26

1.2.4	Anisotropie des émissions incohérentes	29
1.3	Conclusion	32

Chapitre 2

Orientation optique par des excitations croisées multiphotoniques

2.1	Orientations moléculaires induites par une excitation résonnante .	36
2.1.1	Holographie linéaire	38
2.1.2	Généralisation à des processus d'absorption d'ordres supérieurs	44
2.2	Interférences de chemins d'excitations	47
2.2.1	Historique introductive	48
2.2.2	Absorption croisée de 1 et n photons	49
2.2.3	Vers une généralisation à n et p photons?	51
2.3	Fonction de distribution photoinduite et susceptibilités macroscopiques associées	52
2.3.1	Fonction de distribution induite par une excitation à un et n photons	52
2.3.2	"Filtrage" tensoriel utilisant des polarisations d'excitation circulaires	55
2.3.3	Termes pairs et impairs de la fonction de distribution pour $n=2$	58
2.3.4	Cas $n=3$	62
2.4	Lecture des composantes sphériques de $f(\Omega)$	64
2.4.1	Cas $n=2$	64
2.4.2	Cas $n=3$	68
2.5	Conclusion	69

Partie II Brisure de centrosymétrie dans des milieux luminescents : symétrie et dynamique de la réponse optique

Chapitre 3

Orientation tout-optique d'une molécule luminescente

3.1	Dispositif Expérimental	75
3.1.1	Échantillons considérés	75
3.1.2	Montage expérimental	77
3.2	Analyse des composantes paires et impaires de $f(\Omega)$	83
3.2.1	Mesures de l'ordre non-centrosymétrique photo-induit et de l'anisotropie moléculaire non-linéaire du DCM	83
3.2.2	Étude de la contribution centrosymétrique de l'ordre photoinduit	87
3.2.3	Fonction de distribution totale : paramètres d'optimisation des propriétés optiques de l'échantillon	98
3.3	Conclusion	103

Chapitre 4

Effet du FRET sur la lecture et l'écriture de l'ordre photoinduit

4.1	Influence du FRET sur l'émission de fluorescence	107
4.1.1	Anisotropie de fluorescence en coordonnées cartésiennes	108
4.1.2	Anisotropie de fluorescence en présence de FRET	109
4.1.3	Intensité de fluorescence totale	111
4.2	Analyse expérimentale	113
4.2.1	Échantillons non-orientés	113
4.2.2	Échantillons orientés avec des champs incidents linéairement polarisés parallèles à $\mathbf{X}$	114
4.3	Photoexcitation en présence de transfert	117
4.4	Conclusion	120

Chapitre 5

Étude de la dynamique de l'ordre photoinduit

5.1	Modèle dynamique considéré	122
5.1.1	Equation de diffusion	123
5.1.2	Décomposition sur les polynômes de Legendre	124
5.1.3	Réponses en polarisation des intensités de SHG, THG et TPF	125
5.2	Analyse expérimentale	126

5.2.1	Paramètres dynamiques considérés	126
5.2.2	Orientation optique induite par l'onde fondamentale uni- quement	130
5.2.3	Orientation optique combinant des excitations à un et deux photons	132
5.3	Conclusion	138

Partie III Applications de l'orientation tout-optique à des mi- lieux de symétries complexes : stockage d'information optique et analyse de molécules multipolaires

Chapitre 6

Stockage non-linéaire tensoriel de l'information optique

6.1	Dispositif expérimental	143
6.2	Réponses en polarisation de l'intensité de second harmonique . . .	147
6.2.1	Champs d'écriture polarisés linéairement parallèles	148
6.2.2	Champs d'écriture perpendiculaires et contra-circulaires .	150
6.3	Application au stockage non-linéaire de l'information	152
6.3.1	Insensibilité à l'optique d'ordre pair?	152
6.3.2	Superposition d'information numérique	154
6.4	Conclusion	158

Chapitre 7

Orientation tout-optique d'octupôles tridimensionnels

7.1	Orientation tout-optique de complexes organométalliques octupo- laire	161
7.1.1	L'ingénierie des complexes organométalliques pour l'optique non-linéaire	161
7.1.2	Complexes non-linéaires et photoisomérisables	164

7.1.3	Orientation tout-optique	165
7.2	Modélisation des non-linéarités optiques des complexes de zinc . .	172
7.2.1	Modèle VB-CT (valence bond-charge transfer)	172
7.2.2	Octupôle plan D_{3h}	173
7.2.3	Modèle VB-CT appliqué aux complexes de zinc	176
7.3	Dépendance de l'anisotropie quadratique avec la géométrie moléculaire	182
7.3.1	Molécules octupolaires planes de symétrie D_{3h}	182
7.3.2	Complexe C_{2v} ne comportant qu'un ligand bipyridyle . . .	187
7.3.3	Complexe D_3 comportant trois ligands bipyridyles	189
7.4	Conclusion	195

Conclusions et perspectives

Annexes

Annexe A

Molécule soumise à une excitation monochromatique
--

A.1	Calcul perturbatif	204
A.2	Introduction d'un état fluorescent	206
A.3	Cas d'une molécule centrosymétrique	208

Annexe B

Probabilité d'absorption à un et n-photons
--

B.1	Taux de transitions non-négligeables	211
B.2	Évaluation des tenseurs moléculaires d'écritures	214

Annexe C

Décomposition sphérique tensorielle

C.1 Formules générales	215
C.2 Tenseurs champs d'écriture	218
C.3 Tenseurs champs de lecture	221

Annexe D

Décomposition de $f(\Omega)$ sur les polynômes de Legendre

Annexe E

Évaluation du FRET dans un milieu anisotrope

Annexe F

Modèle VB-CT appliqué aux complexes $\text{Zn(II)(bipyridine)}_n$

F.1 Modèle VB- n CT	231
F.2 Modèle VB- n (2CT)	236

Bibliographie	245
----------------------	------------

Préface

Au cours des quarante dernières années le spectre des applications de l'optique non-linéaire (ONL) s'est étendu à de nombreuses disciplines scientifiques : du traitement optique du signal aux spectroscopies de matériaux et d'objets ponctuels en passant plus récemment par l'imagerie biologique.

Initialement, les expériences d'optique non-linéaire quadratique ont porté sur des matériaux cristallins inorganiques [1] puis organiques [2] dont la maille élémentaire ne présente pas de centre d'inversion. Il est toutefois difficile d'avoir une démarche d'ingénierie systématique de cristaux non-linéaires de part le contrôle difficile du groupe de symétrie du matériau synthétisé [3].

L'étude des cristaux organiques pour l'ONL quadratique a démontré la flexibilité de la synthèse chimique pour concevoir des molécules possédant des non-linéarités importantes. La conception de structures multipolaires a été rapidement envisagée pour limiter les interactions dipôles-dipôles entraînant souvent l'apparition de centre d'inversion dans les structures cristallines [4]. La symétrie octupolaire, dépourvue de dipôle permanent, se présente de ce point de vue comme la configuration optimale pour additionner à l'échelle macroscopique les non-linéarités moléculaires [4].

Cette démarche d'ingénierie moléculaire a été renforcée par la conception de modèles analytiques simples permettant de souligner les paramètres d'optimisation des propriétés ONL recherchées [5, 6, 7]. Cette méthodologie a permis de multiplier les non-linéarités moléculaires d'un facteur 100 par rapport aux molécules d'urée ou de paranitroaniline initialement étudiées [8].

Devant le peu de souplesse permise par l'utilisation de structures cristallines vis-à-vis des besoins de l'optique intégrée, concevoir des techniques alternatives d'organisation macroscopique de ces chromophores actifs est apparu comme crucial. Plusieurs alternatives ont été proposées : utilisation de couches de Langmuir-Blodgett [9, 10] ou distribution statistique de molécules orientées dans une matrice polymère [11, 12].

Cette dernière alternative a suscité de nombreuses études de part une fabrication peu contraignante compatible avec les technologies de photolithographie [13]. En effet des

molécules possédant un dipôle permanent non-nul peuvent être orientées dans un milieu amorphe (donc centrosymétrique) par interaction avec un champ statique à température de transition vitreuse du polymère [11]. Le polymère électro-optique obtenu peut alors, par exemple, être structuré sous forme de guides pour le traitement optique du signal (modulation [14], conversion opto-hyper, commutation [15]...).

Toutefois cette technique d'orientation présente le désavantage majeur de ne présenter qu'une seule symétrie de distribution de chromophores possédant un axe de libre-rotation parallèle au champ statique appliqué. Cette limitation est paradoxale eu égard à la flexibilité accordée par le polymère, matrice hôte neutre, dans l'orientation des chromophores. Une interaction molécule-champs ne faisant intervenir que des vecteurs (ou tenseurs d'ordre 0) ne peut toutefois pas induire de symétries plus complexes.

Des expériences récentes ont montré qu'il était possible de briser la centrosymétrie inhérente aux milieux amorphes par une excitation croisée à un et deux photons résonnante sur des molécules photoisomérisables [16, 17]. L'intérêt d'utiliser deux longueurs d'onde ω et 2ω est de faire intervenir dans l'interaction molécule-champs des tenseurs d'ordre 2 non-centrosymétriques comme nous en discuterons au chapitre 2. La photoexcitation anisotrope est alors également non-centrosymétrique. Comme des molécules photoisomérisables possèdent la propriété de se réorienter de sorte à minimiser leur interaction avec la lumière [18], la distribution finale, $f(\Omega)$, des chromophores ne présentera pas de centres d'inversion (Ω , l'ensemble des angles d'Euler, définit l'orientation d'une molécule). La non-linéarité quadratique macroscopique induite par cette technique holographique a été optimisée en exploitant les conditions de quasi-accord de phase [19, 20] ou par insertion du matériau dans une microcavité diélectrique [21].

L'analyse des paramètres d'ordre induits est essentielle pour comprendre quels paramètres gouvernent l'efficacité et la symétrie des processus optiques mis en jeu au cours de l'orientation.

Savoir contrôler et sonder une organisation statistique de molécules par des techniques optiques est une problématique qui dépasse largement l'ingénierie des matériaux optimisés pour l'optique non-linéaire et touche de nombreuses disciplines de recherche en physique et en biologie. Ainsi la réponse optique endogène de milieux biologiques [22] ou l'émission de lumière due à un marquage par des sondes moléculaires [23] est une signature des propriétés physico-chimiques locales du système analysé. Il est par exemple possible de visualiser les membranes et protéines structurales d'une cellule

en étudiant les répartitions centrosymétriques et non-centrosymétriques de marqueurs non-linéaires et luminescents [23]. Ces propriétés structurales sont intimement liées aux fonctions biologiques mises en jeu dans les membranes cellulaires.

Le contrôle local d'une distribution moléculaire est également utilisable pour le codage d'information optique [24], l'inscription de réseaux pour des applications de multiplexage en polarisation [25] ou encore pour le contrôle en polarisation de l'émission de matériaux lasers [26].

Il est alors primordial de comprendre l'influence de l'ordre orientationnel des chromophores actifs sur la réponse optique d'un matériau et inversement comment une excitation lumineuse peut intervenir dans cette distribution tridimensionnelle. Pour cela nous avons utilisé une représentation sphérique irréductible pour décrire la symétrie et l'amplitude de cette interaction molécules-champs. L'intérêt de cette décomposition sphérique a été mis en évidence dans l'étude de l'orientation de molécules photoisomérisables par absorption croisée d'un photon 2ω et de deux photons ω [27]. Il a ainsi pu être démontré que la polarisation des champs excitateurs permet de contrôler la non-centrosymétrie induite dans la matrice polymère ; non-centrosymétrie qui peut être étudiée par génération de second harmonique [28].

Au cours de la première partie de cette thèse, nous généralisons cette analyse tensorielle à tout processus multiphotonique d'absorption et d'émission de photons d'ordre n quelconque.

Le premier chapitre est consacré à la réponse optique d'un ensemble organisé de molécules à une excitation multiphotonique résonnante ou non. La décomposition sphérique employée permet de mettre mathématiquement en évidence quelles informations sur les paramètres d'ordre moléculaires sont filtrées dans les divers processus optiques cohérents et incohérents mis en jeu. Ainsi nous pouvons mettre en exergue une distinction entre processus optiques pairs (émissions incohérentes quelconques et émissions cohérentes d'harmoniques impairs de la fréquence d'excitation) et processus optiques impairs (génération cohérente d'harmoniques pairs) qui sont sensibles respectivement aux paramètres d'ordres pairs (centrosymétriques) et impairs (non-centrosymétriques) d'une distribution d'orientations moléculaires.

Au cours du second chapitre nous nous intéressons aux processus multiphotoniques permettant d'influer sur l'organisation moléculaire. Nous analysons pour cela la relation entre l'ordre du processus d'absorption et la distribution orientationnelle induite dans un ensemble de molécules photoisomérisables. La représentation sphérique irréductible met en évidence les paramètres moléculaires et optiques permettant une

ingénierie réfléchie de la fonction $f(\Omega)$. Le processus d'excitation croisée à un et deux photons est généralisé à l'étude d'excitations croisées à un et n photons.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous allons appliquer les résultats des deux premiers chapitres pour mieux appréhender les paramètres d'optimisation du processus d'excitation croisée à un et deux photons de milieux photoisomérisables. Jusqu'à présent les études publiées dans la littérature se sont focalisées sur les paramètres d'ordre impairs induits dans le matériau [29, 27]. Nous mettons en évidence qu'il est en fait primordial d'analyser également les paramètres d'ordre pairs pour comprendre les différents processus mis en jeu dans cette technique optique de structuration. Pour cela nous étudions dans le chapitre 3 l'orientation d'une molécule non-linéaire, fluorescente et photoisomérisable, le DCM, pour sonder la partie centrosymétrique de $f(\Omega)$ par génération de troisième harmonique et par fluorescence à deux photons. L'étude de cette molécule nous permet d'analyser la symétrie (chapitres 3 et 4) et la dynamique (chapitre 5) de la réponse optique de matériaux photo-orientés. En particulier, nous soulignons l'importance d'un contrôle du blanchiment photoinduit (en présence d'oxygène dans le milieu) dans ces processus d'excitation qui avait été discuté dans la littérature sans analyse quantitative. Nous discutons également de l'existence de phénomènes de transferts résonnants d'excitation (de type Förster) entre chromophores voisins et de leur influence sur l'émission incohérente de photons mais surtout sur les processus d'excitations croisées (chapitre 4).

Après discussion des paramètres d'optimisation des paramètres d'ordre photo-induits, nous introduisons dans la troisième partie de cette thèse des applications potentielles de cette technique d'holographie multiphotonique. Dans le chapitre 6, nous nous intéressons à l'écriture modulée spatialement de non-linéarités quadratiques pour l'inscription de mémoires non-linéaires tensorielles codées en polarisation.

L'orientation tout-optique peut également être exploitée pour étudier les non-linéarités de chromophores nouveaux. En particulier l'ingénierie de molécules ONL s'est fortement intéressée aux molécules octupolaires et à l'optimisation de leur hyperpolarisabilité quadratique. Dans le chapitre 7 nous étudions l'orientation de complexes organométalliques photoisomérisables spécifiquement conçus pour l'orientation tout-optique. L'étude de la réponse en polarisation de la génération de second harmonique induite, associée à un modèle analytique, nous permet de définir quels paramètres géométriques moléculaires influencent le caractère réellement octupolaire des chromophores.

Première partie

Décomposition sphérique de l'interaction molécules-champs : sonde et contrôle des paramètres d'ordre orientationnels des chromophores

Chapitre 1

Lecture optique cohérente et incohérente d'un milieu moléculaire statistiquement organisé

Ce travail porte sur l'étude de milieux moléculaires solides organisés. Il s'inscrit dans les domaines plus généraux de la physique de la matière condensée et de la matière molle tout en mettant l'accent sur des milieux pouvant être décrits comme une distribution orientationnelle de systèmes possédant une structure électronique localisée. Ce chapitre, essentiellement théorique, utilise un modèle volontairement simplifié de la réponse d'un tel système à une excitation laser. Il permettra de mettre en évidence quelles informations peuvent être déduites de l'étude de la réponse non-linéaire d'un milieu moléculaire quant à la symétrie de l'organisation orientationnelle des molécules. Par la suite nous nous intéresserons essentiellement à des processus non-linéaires d'ordre 2 et 3 cohérents (génération de deuxième et troisième harmonique) et incohérents (fluorescence).

À l'exception du chapitre 4, les molécules mises en jeu dans les matériaux étudiés sont supposées ne pas interagir entre elles. De même, leur interaction avec le milieu environnant (qui par la suite se limitera à une matrice polymère polaire) est uniquement envisagée comme dissipative en négligeant les interactions de types coulombiennes ou de Van der Waals. Ainsi l'étude de la réponse d'un tel système à une excitation laser se fera par une moyenne de la réponse de chaque molécule prise indépendamment. L'excitation électromagnétique utilisée est une onde monochromatique polarisée intense. Elle est considérée comme résonnante pour une transition électronique moléculaire de façon à prendre en compte l'émission spontanée de photons. Toutefois, l'absence

de gain dans le milieu permettra de soustraire à cette étude les processus d'émission stimulée.

L'objectif du premier paragraphe de ce chapitre est de présenter la réponse non-linéaire d'une molécule en utilisant un modèle perturbatif de l'interaction matière rayonnement où le champ électromagnétique est considéré classiquement. Les dipôles microscopiques rayonnants vont être exprimés pour la fluorescence et la génération d'harmonique avec un formalisme unifié. Ces deux processus seront en effet étudiés en parallèle dans toute la suite de cette thèse.

Dans un deuxième temps le rayonnement émis par la distribution orientationnelle totale des dipôles induits sera évalué en mettant en évidence les phénomènes d'interférence et d'accord de phase visibles dans la génération d'harmoniques. Les émissions cohérentes d'harmoniques seront distinguées de la diffusion Rayleigh. Nous montrerons enfin que le choix d'un processus optique de sonde des paramètres d'ordre orientationnels des chromophores implique un filtrage de certaines composantes de cette fonction de distribution. Ce traitement est basé sur un formalisme sphérique irréductible appliqué aux tenseurs moléculaires et champs. Nous distinguerons notamment les processus optiques sensibles aux ordres pairs et impairs d'une distribution orientationnelle donnée de molécules. Toutefois dans ce chapitre nous ne prenons en compte que des phénomènes d'émission de photon et l'étude des biréfringences linéaires et non-linéaires n'est pas spécifiquement traité. Le formalisme mathématique développé ici peut néanmoins être généralisé aux processus d'absorptions multiphotoniques anisotropes.

1.1 Réponse d'une molécule à une excitation monochromatique résonnante

Sous l'action d'une excitation électromagnétique E^ω , une molécule se polarise, ce qui signifie que sa structure électronique se déforme par interaction coulombienne. L'existence d'états excités possédant des répartitions électroniques métastables permet au champ incident de faire transiter la molécule entre son état fondamental et un état excité si l'énergie du photon correspond à l'énergie qui sépare ces deux états. Une fois le niveau excité atteint, le système va relaxer de manière radiative (émission de photon) ou non-radiative. Les relaxations non-radiatives sont permises par la présence du milieu environnant faisant office de bain thermique susceptible d'absorber l'énergie du chromophore excité grâce à des transitions vibrationnelles à des

fréquences identiques à celles de la molécule. La figure 1.1 présente le diagramme de Perrin-Jabloński d'une molécule dont l'état fondamental est singulet et soumise à une excitation lumineuse résonnante à un photon. Le principe de Franck-Condon qui s'appuie sur la rapidité des mouvements électroniques vis-à-vis des déformations nucléaires d'une molécule, implique que l'état excité atteint possède la même géométrie nucléaire que l'état 0S mais avec une répartition électronique modifiée. Cette géométrie nucléaire ne correspond cependant pas à l'état vibrationnel stable de 1S . Depuis cet état instable, la molécule va soit rayonner de façon élastique (diffusion élastique) ou inélastique (fluorescence de résonance) un photon à la fréquence ω , soit relaxer par conversion interne vers l'état vibrationnel fondamental de 1S avec une constante de vitesse k_{IC} . Depuis cet état, divers processus de désexcitation peuvent avoir lieu : fluorescence de photons de fréquence ω_F (k_r), relaxation non-radiative vers l'état fondamental (k'_{IC}) ou conversion intersystème (k_{ISC}) vers l'état triplet 1T (seul autre état électronique excité considéré ici). De plus les molécules ayant absorbé un photon peuvent transférer leur excitation à une molécule voisine couplée par interaction dipôle-dipôle avec un taux k_t (phénomène étudié au chapitre 4). Si la molécule se trouve dans l'état triplet 1T , elle peut relaxer dans l'état 0S par phosphorescence (k_p) ou conversion intersystème (k'_{ISC}) mais peut aussi réagir avec l'oxygène dissout dans le milieu, ce qui conduit au blanchiment du chromophore (k_b).

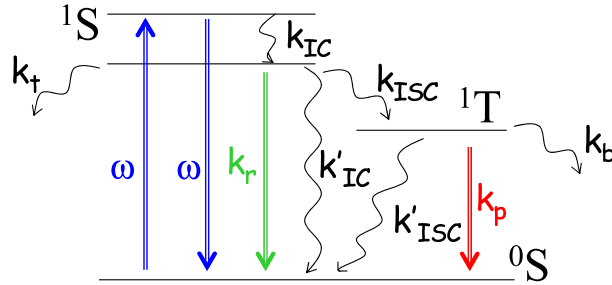


FIG. 1.1 – Représentation électronique d'une molécule possédant un état fondamental singulet et soumise à une excitation résonnante.

Au temps $t = 0^-$ (avant excitation) la polarisation de la molécule est égale à son dipôle permanent. Ce dipôle est celui de l'état fondamental en négligeant une répartition boltzmannienne des états métastables de la molécule avec l'agitation thermique. Dans le cas de la molécule de la figure 1.1, le dipôle de l'état excité ($t = 0^+$) fait maintenant intervenir le dipôle permanent de l'état 1S ainsi qu'une composante oscillant à la fréquence ω . Le rayonnement de ce dipôle oscillant peut induire l'émission d'un photon $\hbar\omega$. Si l'excitation n'est pas résonnante, les photons émis conservent parfaite-

ment la fréquence de l'excitation incidente (diffusion élastique). Par contre, si l'état excité possède une durée de vie δt non-nulle (de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes à quelques picosecondes), l'émission de photon ne se fait pas immédiatement à l'instant $t = 0^+$ mais peut avoir lieu sur l'intervalle $[0, \delta t]$. L'incertitude d'Heisenberg implique que pour $t > 0$, la fréquence d'oscillation du dipôle induit ne peut plus être connue parfaitement et que par conséquent l'émission de photon se fait sur un pinceau de longueur d'onde autour de ω (élargissement spectral de la diffusion inélastique). L'existence d'états vibrationnels plus stables de 1S implique de plus que la molécule a une probabilité non-nulle de relaxer autrement qu'en diffusant un photon. Par exemple, elle peut émettre un photon moins énergétique depuis un état de longue durée de vie (en général l'état vibrationnel fondamental de 1S) à une fréquence inférieure à ω . Le dipôle de la molécule possède alors une composante oscillant à une fréquence correspondant à l'écart énergétique avec un état vibrationnel de 0S . La durée de vie de cet état fluorescent (en pratique de quelques dixièmes à quelques nanosecondes) implique une grande incertitude sur le temps t où est émis ce photon. De plus plusieurs états vibrationnels de 0S peuvent être atteints après désexcitation (selon la température du milieu) d'où une incertitude sur la fréquence d'émission ω_F .

Nous nous plaçons à présent dans un cadre plus général où la molécule peut répondre de manière non-linéaire à l'excitation.

Pour une excitation hors résonnance ou au moment de l'excitation (avant réorganisation nucléaire), les composantes de cette polarisation sont généralement développées comme une série de Taylor de l'amplitude du champ exciteur :

$$p_i^{induit}(\mathbf{r}, t) = \mu_{0i}(\mathbf{r}) + \alpha_{ij} E_j^{\omega_p}(\mathbf{r}, t) + \beta_{ijk} E_j^{\omega_p} E_k^{\omega_q}(\mathbf{r}, t) + \gamma_{ijkl} E_j^{\omega_p} E_k^{\omega_q} E_l^{\omega_r}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (1.1)$$

où μ_0 est le dipôle permanent de la molécule et α , β et γ sont respectivement les susceptibilités moléculaires à l'ordre 1, 2 et 3. ω_p , ω_q et ω_r valent $\pm\omega$ selon que le champ est $\mathbf{E}^\omega$ ou son complexe conjugué. Pour un processus d'ordre n quelconque, on notera $\sigma^{(n)}$ la susceptibilité d'ordre n . Cette notation est classique dans l'étude des processus non-linéaires hors résonnance comme la génération d'harmoniques ou la fluorescence paramétrique. Dans ce cas, la polarisation induite est en phase avec l'onde incidente puisque les états électroniques impliqués ont des durées de vie nulles. En toute rigueur, le champ introduit dans l'équation (1.1) est le champ localement vu par la molécule faisant intervenir la polarisation $\mathbf{P}^l$ du milieu. En utilisant la correction de Lorentz-Lorentz, le champ local est égal à $\mathbf{E}_l^\omega = \mathbf{E}^\omega + \mathbf{P}^l/3\varepsilon_0$ où ε_0 est

la perméabilité diélectrique du vide. On définit en général un facteur de champ local f tel que $\mathbf{E}_l^\omega = f\mathbf{E}^\omega$, coefficient qui sera négligé par la suite pour plus de clarté. Au point $\mathbf{r}$ situant la molécule étudiée, $E_j^\omega(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_j^\omega e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde incident. Les susceptibilités d'ordres supérieurs à 1 (ie non-linéaires) n'interviennent que pour une excitation lumineuse intense qui invalide le modèle linéaire. Ceci est le cas pour une excitation laser où les intensités moyennes peuvent dépasser la centaine de mJ/cm^2 . Nous n'allons prendre en compte ici que des dipôles rayonnants oscillant à des fréquences harmoniques de ω :

$$\mathbf{p}^{induit}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}^0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}^\omega(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}^{2\omega}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}^{3\omega}(\mathbf{r}, t) + \dots + c.c. \quad (1.2)$$

avec :

$$\mathbf{p}^{n\omega}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P}^{n\omega} e^{ni(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.3)$$

$$\mathcal{P}^{n\omega} = \sigma^{(n)} \mathcal{E}^\omega \dots \mathcal{E}^\omega \quad (1.4)$$

où le champs incident intervient n fois. Ce formalisme sous-entend que dans les équations (1.1) et (1.2) les deux développements correspondent terme à terme. Ceci découle de l'approximation que pour chaque fréquence d'oscillation du dipôle induit considérée, on ne prend en compte que le processus non-linéaire d'ordre minimum. Par exemple pour $\mathbf{p}^0$, sont négligés les termes provenant des susceptibilités de la forme $\sigma^{(n)}(0, p\omega, \dots, -q\omega)$ où les entiers p et q conduisent à une fréquence d'oscillation finale nulle de la polarisation induite. Nous négligerons l'absorption du champ incident dans toute la suite de ce chapitre.

Si l'excitation est maintenant supposée résonnante vis-à-vis d'une transition électronique, la durée de vie des états optiquement excités introduit une incertitude sur la fréquence d'oscillation des composantes données dans l'équation (1.2). De plus, il est alors nécessaire d'évaluer l'émission spontanée de photons et en particulier l'émission de fluorescence.

Il n'est pas aisé de donner l'expression de la polarisation d'une molécule après réorganisation de sa structure nucléaire. Selon l'état électronique dans lequel se trouve la molécule, la polarisation va prendre différentes formes et osciller avec des fréquences différentes. Comme nous nous intéressons dans ce chapitre à la réponse optique de la molécule, nous n'allons nous intéresser qu'aux états électroniques susceptibles de relaxer radiativement. Pour des raisons de probabilités d'émission, l'émission Raman et la phosphorescence peuvent en général être négligées. Par souci de simplicité, on ne considère qu'un état fluorescent résonnant à $n\omega$ et pouvant émettre des photons à

des fréquences ω_F centrée autour d'une fréquence ω_{F_0} . Pendant l'intervalle de temps où la molécule se trouve dans cet état, sa polarisation s'écrit comme :

$$\mathbf{p}^{fluor}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{p}^{\omega_F}(\mathbf{r}, t) d\omega_F + c.c. \quad (1.5)$$

$$\mathbf{p}^{\omega_F}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{P}^{\omega_F}(t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega_F t} \quad (1.6)$$

Le terme de phase spatial $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ correspond à une émission de fluorescence induite par une absorption simultanée de n photons dans la direction de propagation $\mathbf{k}$. La dépendance temporelle de $\mathcal{P}^{\omega_F}(t)$ provient du déphasage temporel entre les différents dipôles oscillant à ω_F de l'ensemble du milieu moléculaire, dû à la durée de vie de l'état fluorescent. Ce déphasage aléatoire est à l'origine de l'incohérence de l'émission de fluorescence et sera introduit de manière phénoménologique dans l'étude perturbative de la réponse de la molécule à l'excitation lumineuse.

À la suite d'une excitation résonnante, la molécule a une certaine probabilité de se désexciter en rayonnant avec un dipôle $\mathbf{p}^{induit}$ (génération d'harmonique) ou un dipôle $\mathbf{p}^{fluor}$ tandis que pour une excitation non-résonnante, l'émission de photon ne peut se faire qu'avec la polarisation $\mathbf{p}^{induit}$ comme indiqué sur la figure 1.2. Ces probabilités sont gouvernées par les efficacités des processus non-linéaires mis en jeu. Dans le cas d'un ensemble moléculaire organisé, le rayonnement macroscopique sera susceptible de comporter ces deux types de rayonnement. Nous verrons que la façon dont les dipôles sont agencés influe sur la nature cohérente du rayonnement à $n\omega$ et sur la dépendance en polarisation des deux émissions.

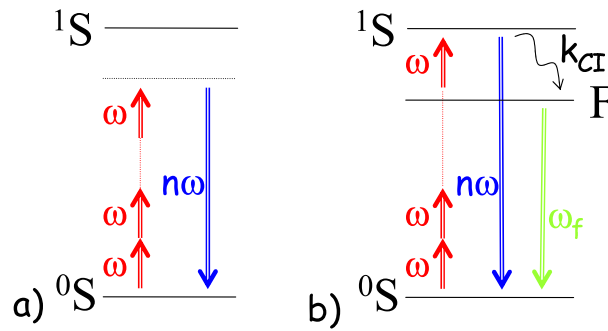


FIG. 1.2 – Représentation électronique d'une molécule subissant une excitation à n photon non-résonnante (a) ou résonnante (b).

Dans le paragraphe suivant, nous allons exprimer les efficacités des différents processus non-linéaires d'ordre 1 à 3 en explicitant leur origine électronique au niveau moléculaire à l'aide d'un traitement perturbatif de l'excitation. Nous nous limitons à

l'ordre 3 car expérimentalement nous n'étudierons pas des phénomènes non-linéaires d'ordre supérieurs. Ce type de traitement est connu pour la génération d'harmonique et la fluorescence de résonance. Nous introduisons ici un modèle traitant de manière équivalente l'émission de fluorescence.

1.1.1 Modèle semi-classique envisagé

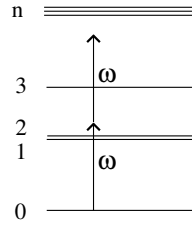


FIG. 1.3 – Représentation électronique d'une molécule quelconque où seuls les niveaux électroniques sont représentés.

On considère dans un premier temps une molécule quelconque subissant une excitation monochromatique (voir Figure 1.3). L'onde électromagnétique est perçue comme une perturbation $\hat{V}$ du système initial où $\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot (\mathbf{E}^\omega + \mathbf{E}^{\omega*})$ et $\hat{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire [30]. Dans ce cas l'Hamiltonien total de la molécule peut s'écrire $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ où $\hat{H}_0$ est l'Hamiltonien non-perturbé. Modéliser l'excitation lumineuse comme une perturbation signifie que les transitions photoinduites ne sont pas saturées, ce qui sera le cas dans cette étude où la source lumineuse est pulsée avec un faible taux de répétition. Soit $|n\rangle$ et $|m\rangle$ deux états donnés de la molécule décrite par sa matrice densité $\hat{\rho}$ où $\rho_{nm} = |n\rangle\langle m|$. Les termes diagonaux ρ_{nn} de la matrice densité correspondent à la population statistique de l'état $|n\rangle$ tandis que ρ_{nm} quantifie la cohérence entre les états $|n\rangle$ et $|m\rangle$. L'équation de Liouville-Von Neumann phénoménologique régissant l'évolution temporelle de la matrice densité est pour l'élément ρ_{nm} [30] :

$$\dot{\rho}_{nm} = \frac{-i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}), \quad (1.7)$$

où ρ_{nm}^{eq} est la valeur stationnaire de cet élément de matrice et γ_{nm} est un taux de décroissance introduit de manière phénoménologique pour traduire l'interaction dissipative de la molécule avec son milieu environnant qui fait office de bain thermique. En introduisant la fréquence propre de la transition entre $|n\rangle$ et $|m\rangle$ ($\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}$)

correspondant à la solution de l'équation pour un Hamiltonien non perturbé, cette équation devient :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{nm} &= -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar}[\hat{V}, \hat{\rho}]_{nm} - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}), \\ \dot{\rho}_{nm} &= -i\omega_{nm}\rho_{nm} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} (V_{n\nu}\rho_{\nu m} - V_{\nu m}\rho_{n\nu}) - \gamma_{nm}(\rho_{nm} - \rho_{nm}^{eq}),\end{aligned}\tag{1.8}$$

où $\sum_{\nu}$ traduit une somme sur un état intermédiaire $|\nu\rangle$. Le calcul perturbatif va se dérouler par incrémentation successive de l'ordre en $\mathbf{E}^{\omega}$ (en utilisant la notation complexe) en recherchant pour chaque ordre la solution stationnaire :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{nm}^{(0)} &= -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - \gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{eq}) \\ \dot{\rho}_{nm}^{(j)} &= -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(j)} - \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} (\mu_{n\nu}\rho_{\nu m}^{(j-1)} - \mu_{\nu m}\rho_{n\nu}^{(j-1)}) \cdot (\mathbf{E}^{\omega} + \mathbf{E}^{\omega*}) - \gamma_{nm}\rho_{nm}^{(j)}\end{aligned}\tag{1.9}$$

Ce modèle, décrit dans l'Annexe A, a été largement décrit dans la littérature [31] et son utilisation pour le calcul des susceptibilités moléculaires [32] ou macroscopiques [30] est également bien documentée. C'est pourquoi l'Annexe A se borne à une présentation sommaire de ce calcul et n'en donne pas toutes les étapes. Nous présentons tout de même les grandes lignes du traitement perturbatif de l'interaction molécule-champ pour introduire une modélisation simple de l'émission spontanée.

1.1.2 Evaluation des polarisations induites oscillant à des harmoniques de ω

Nous nous plaçons dans les mêmes hypothèses que Orr et Ward [32] pour le calcul des susceptibilités moléculaires. En particulier, la population est supposée être initialement dans l'état fondamental $|0\rangle$ et non dans une superposition boltzmanienne d'états métastables. Comme indiqué en Annexe A, en ne prenant en compte que les processus d'ordre minimum pour un harmonique donné, ce modèle fournit des expressions des composantes cartésiennes des susceptibilités moléculaires correspondant à la génération des trois premières fréquences harmoniques de ω . On donne également l'hyperpolarisabilité cubique correspondant à l'absorption résonnante de deux photons ω . Les expressions fournies ci-dessous ont été simplifiées par rapport aux références [32] et [33] en supposant que le système est résonnant à la fréquence de l'harmonique généré (cette hypothèse correspond au contexte général d'étude de

cette thèse) :

$$\alpha_{ij}(-\omega, \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{\mu_{0n}^i \mu_{n0}^j}{(\omega_{n0} - \omega) - i\gamma_{n0}} \quad (1.10)$$

$$\beta_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{4\hbar^2} \sum_{n,m} \frac{P_{jk}[\mu_{0n}^i \mu_{nm}^j \mu_{m0}^k]}{[(\omega_{n0} - 2\omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - \omega) - i\gamma_{m0}]} \quad (1.11)$$

$$\gamma_{ijkl}(-3\omega, \omega, \omega, \omega) = \frac{1}{24\hbar^3} \left\{ \sum_{n,m,\nu} \frac{P_{jkl}[\mu_{0n}^i \mu_{nm}^j \mu_{m\nu}^k \mu_{\nu 0}^l]}{[(\omega_{n0} - 3\omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - 2\omega) - i\gamma_{m0}][(\omega_{\nu 0} - \omega) - i\gamma_{\nu 0}]} \right. \\ \left. - \sum_{n,m} \frac{P_{jkl}[\mu_{0n}^i \mu_{n0}^j \mu_{0m}^k \mu_{m0}^l]}{[(\omega_{n0} - 3\omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{n0} - \omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - \omega) - i\gamma_{m0}]} \right\} \quad (1.12)$$

$$\gamma_{ijkl}(-\omega, -\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{8\hbar^3} \sum_{n,m,\nu} \left\{ \frac{P_{jkl}[\mu_{0n}^i \mu_{nm}^j \mu_{m\nu}^k \mu_{\nu 0}^l]}{[(\omega_{n0} - \omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - 2\omega) - i\gamma_{m0}][(\omega_{\nu 0} - \omega) - i\gamma_{\nu 0}]} \right. \\ \left. + \frac{P_{jkl}[\mu_{0n}^j \mu_{nm}^i \mu_{m\nu}^k \mu_{\nu 0}^l]}{[(\omega_{n0} - \omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - 2\omega) - i\gamma_{m0}][(\omega_{\nu 0} - \omega) - i\gamma_{\nu 0}]} \right\} \quad (1.13)$$

P_{jkl} correspond à la somme de toute les permutations des indices j , k et l . Ces expressions permettent d'exprimer les propriétés non-linéaires de molécules de symétries variées : $C_{\infty v}$ comme le DR1 (approximation *bâtonnet*) ou plus complexes comme des chromophores présentant un axe de symétrie d'ordre 3 (octupôles) bidimensionnels (D_{3h}) [34, 35, 36] et tridimensionnels (D_3) [37, 38] qui nous intéresserons au chapitre 7 (voir figure 1.4).

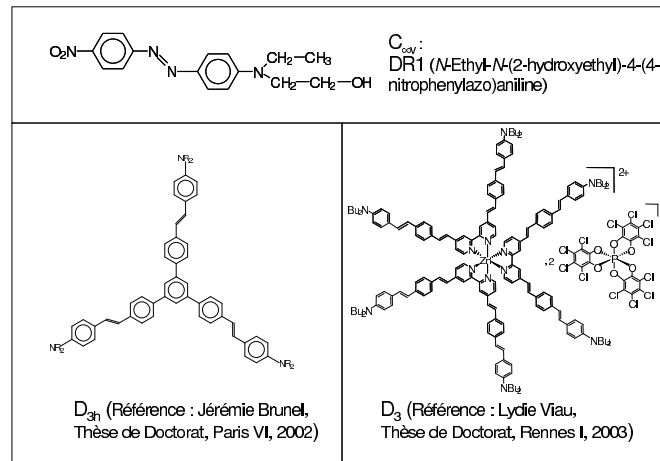


FIG. 1.4 – Molécules non-linéaires de symétries variées.

Dans le cas d'un système à deux niveaux ($|0\rangle, |1\rangle$), les équations (1.10), (1.11), (1.12)

et (1.13) se simplifient considérablement. La susceptibilité linéaire $\alpha(-\omega, \omega)$ ne dépend alors que de μ_{01}^2 où μ_{01} est le dipôle de transition de $|0\rangle$ à $|1\rangle$. $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ varie comme $\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}$ et fait donc également intervenir la différence de moment dipolaire permanent entre l'état fondamental et l'état excité $\Delta\mu_{01}$ [39, 5]. Pour que ces dipôles permanents soient non-nuls, il faut que la molécule soit non-centrosymétrique. Un modèle à deux niveaux suffit pour montrer la différence de symétrie entre les tenseurs gouvernant la génération de troisième harmonique et l'absorption de deux photons. $\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$ est proportionnel à $\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2$ [40] tandis que $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ fait intervenir deux termes résonnants : $\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2$ et μ_{01}^4 . Dans le cas simplifié d'un modèle à deux niveaux, une molécule centrosymétrique vérifie $\Delta\mu_{01} = 0$. Cependant $\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$ n'est pas rigoureusement nul car le terme non-résonnant μ_{01}^4 est présent. Toutefois l'absorption simultanée de deux photons est dans ce cas négligeable [33].

La présence de plusieurs autres niveaux excités électroniques $|\nu\rangle$ va faire intervenir des termes résonnants en $\mu_{01}\mu_{1\nu}\mu_{0\nu}$ dans $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ et en $\mu_{01}\mu_{1\nu}^2\mu_{\nu 0}$ dans $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ et $\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$. Ceci explique que l'absorption à deux photons peut être non-négligeable dans une molécule centrosymétrique possédant au moins trois niveaux [40].

Ces susceptibilités permettent d'exprimer les dipôles moléculaires oscillants à $n\omega$ avec $\mathcal{P}^{n\omega} = \sigma^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega) \mathcal{E}^\omega \dots \mathcal{E}^\omega$ où l'amplitude $\mathcal{E}^\omega$ du champ exciteur intervient n fois.

1.1.3 Evaluation des polarisations déphasées

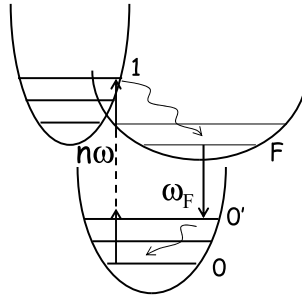


FIG. 1.5 – Système à trois niveaux électroniques subissant une excitation à n photons et émettant un photon à ω_F .

La prise en compte de l'émission spontanée de photons nécessite un modèle quantique plus complexe que celui présenté au paragraphe 1.1.1. S. Mukamel [31] présente

un modèle à deux niveaux électroniques $|0\rangle$ et $|1\rangle$ avec leurs niveaux vibrationnels excités où le niveau fluorescent est supposé être le niveau vibrationnel fondamental de $|1\rangle$. En quantifiant le champ électromagnétique émis et en considérant l'évolution du système molécule-champ émis décrit par sa matrice densité vis-à-vis d'un champ excitateur classique, il est possible d'obtenir le nombre de photons spontanément émis en fonction des moments de transitions entre l'état fondamental $|0\rangle$ et l'état excité $|1\rangle$ [31].

Le système représenté en Figure 1.5 fait intervenir trois niveaux électroniques différents. Différencier les niveaux $|1\rangle$ et $|F\rangle$ est nécessaire pour une compréhension de phénomènes tels que la fluorescence induite à deux photons pour une molécule centrosymétrique. Nous allons utiliser ici un modèle basé également sur la matrice densité mais décrivant le champ émis classiquement. Le couplage non-radiatif entre l'état excité résonnant et l'état fluorescent est introduit par une équation phénoménologique décrivant l'évolution temporelle de ρ_{F0} faisant intervenir un déphasage temporel représentant la durée de la desexcitation non-radiative de $|1\rangle$ à $|F\rangle$ (voir Annexe A).

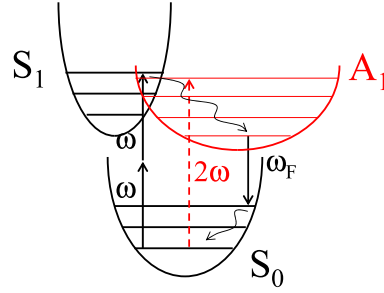


FIG. 1.6 – Représentation d'une molécule centrosymétrique fluorescente subissant une excitation à 1 ou 2 photons.

Comme décrit dans le paragraphe A.2, dans le cas d'une molécule centrosymétrique l'absorption à deux photons implique que $|0\rangle$ et $|1\rangle$ sont des états symétriques vis-à-vis du centre d'inversion (S_0 et S_1 sur la figure 1.6). Par contre une émission spontanée non-nulle nécessite un état luminescent $|F\rangle$ antisymétrique (ici A_1). Dans ce cas, $|1\rangle$ et $|F\rangle$ ne peuvent pas être le même état et $|F\rangle$ est en général le niveau atteint après absorption d'un photon à 2ω . Un exemple de molécule centrosymétrique et luminescente à deux photons synthétisée par Lionel Ventelon [41] (École Normale Supérieure de Paris) dans l'équipe de Mireille Blanchard-Desce est donné dans la figure 1.6-a. On observe bien que les spectres d'absorption à un et deux photons sont dissimilaires. De plus le déplacement de Stokes (écart entre les spectres d'absorption et de fluorescence) est plus important pour la fluorescence à deux photons que pour la

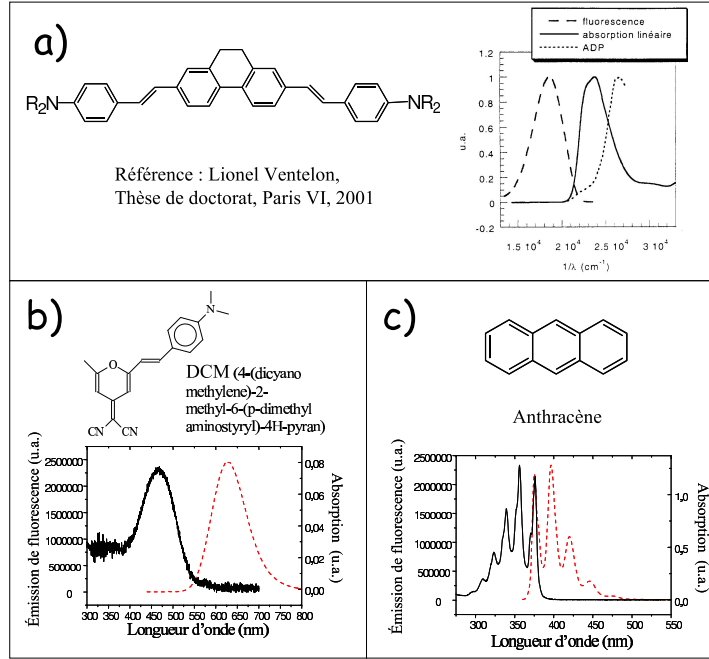


FIG. 1.7 – Exemples de molécules fluorescentes. a) : molécule centrosymétrique présentant des spectres d'absorption linéaire et à deux photons (ADP) distincts. b) : Absorption et fluorescence à un photon du DCM dans le méthanol (source PhotoChemCad [42]). c) : Absorption et fluorescence de l'anthracène dans le cyclohexane (source PhotoChemCad [42]).

fluorescence à un photon, résultat logique du passage non-radiatif de l'état $|1\rangle$ à l'état $|F\rangle$ avant l'émission de photons.

De même quand l'état fluorescent est obtenu après une déformation de la structure induisant un transfert de charge important (état TICT : "twisted internal charge transfer"), cette distinction est nécessaire comme c'est le cas de la molécule de DCM longuement étudiée dans ce travail (voir figure 1.6-b). Dans ce cas, un important déplacement de Stokes est également observé. Par contre pour une structure rigide comme l'anthracène (figure 1.6-c), le déplacement de Stokes est très faible et le spectre de fluorescence est l'image du spectre d'absorption. Dans ce cas, le modèle de Mukamel est adapté.

Dans le cas présent, nous allons utiliser un formalisme simplifié présentant la cohérence entre les états $|0'\rangle$ et $|F\rangle$ (voir figure 1.6), à l'origine de l'émission de photons, en fonction de la cohérence entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$ induite par l'excitation à n photons. Comme présenté en Annexe A, la forme de la polarisation à une fréquence donnée ω_F pour une excitation à un et à deux photons peut être déduite des expressions

suivantes :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_i^{\omega_F, 1ph}(t) &= \sum_{n,j} \frac{iC_n^{1ph} e^{i\Psi_n(t)}}{\hbar} \frac{\mu_{0F}^i \mu_{n0}^j \mathcal{E}_j^\omega}{[(\omega_{F0} - \omega_F) - i\gamma_{F0}][(\omega_{n0} - \omega) - i\gamma_{n0}]} \\ \mathcal{P}_i^{\omega_F, 2ph}(t) &= \sum_{n,m,j,k} \frac{iC_n^{2ph} e^{i\Psi_n(t)}}{4\hbar^2} \frac{P_{jk}[\mu_{0F}^i \mu_{nm}^j \mu_{m0}^k] \mathcal{E}_j^\omega \mathcal{E}_k^\omega}{[(\omega_{F0} - \omega_F) - i\gamma_{F0}][(\omega_{n0} - 2\omega) - i\gamma_{n0}][(\omega_{m0} - \omega) - i\gamma_{m0}]}\end{aligned}\quad (1.14)$$

Les sommes $\sum_n$ et $\sum_{n,m}$ correspondent à une généralisation à un système où plusieurs niveaux électroniques sont résonnants pour l'excitation. C_n^{1ph} et C_n^{2ph} sont des constantes de couplages entre les termes de cohérence entre $|0\rangle$ et $|n\rangle$ et entre $|0\rangle$ et $|F\rangle$ qui représentent une partie du taux de décroissance γ_{n0} . En effet C_n^{1ph} est le taux de disparition de l'élément ρ_{n0} de la matrice densité (induit par l'absorption) vers l'élément ρ_{F0} origine de l'émission de fluorescence. Ψ_n est le déphasage aléatoire introduit par la desexcitation non-radiative entre $|n\rangle$ et $|F\rangle$ induisant l'incohérence du processus. Ce modèle phénoménologique permet d'utiliser un formalisme identique et simple pour traiter l'émission temporellement cohérente et incohérente de photons (en négligeant l'émission Raman comme expliqué en Annexe A).

Dans le cas d'un système à trois niveaux comme sur la figure 1.5, $\mathcal{P}_i^{\omega_F, 1ph}$ est proportionnel à $\mu_{0F}\mu_{10}$. Rappelons que dans ce cas la susceptibilité d'absorption à un photon ($Im(\alpha(-\omega, \omega))$ voir Annexe A) est proportionnelle à μ_{01}^2 et la susceptibilité d'émission d'un photon ω_F ($Im(\alpha(-\omega_F, \omega_F))$) à μ_{0F}^2 . C'est l'incohérence de l'émission de fluorescence qui va permettre de relier l'intensité émise à ces deux susceptibilités moléculaires comme nous le verrons par la suite. Dans le cas d'une excitation à deux photons $\mathcal{P}_i^{\omega_F, 2ph}$ est proportionnel à $\mu_{0F}\mu_{10}\Delta\mu_{10}$ et $Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega))$ à $\mu_{10}^2\Delta\mu_{10}^2$. De la même façon nous exprimerons l'intensité de fluorescence induite à deux photons en fonction de $Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega))$ et $Im(\alpha(-\omega_F, \omega_F))$.

1.2 Lecture de l'ordre moléculaire

Ce paragraphe correspond à l'étude du rayonnement des polarisations induites dans la totalité de la distribution moléculaire. Nous considérons par la suite une distribution orientationnelle de molécules identiques notée $f(\Omega, \mathbf{r})$ où $\mathbf{r}$ donne la position de la molécule et Ω (l'ensemble des angles d'Euler définis sur la figure 1.8) son orientation. L'intensité lumineuse émise est mesurée en un point $\mathbf{R}$ extérieur au matériau sondé pour pouvoir intégrer la réponse du milieu moléculaire sur la totalité de la fonction de distribution. Nous prenons dans cette partie une approche où la propagation dans le milieu n'influence pas les caractéristiques des champs rayonnés.

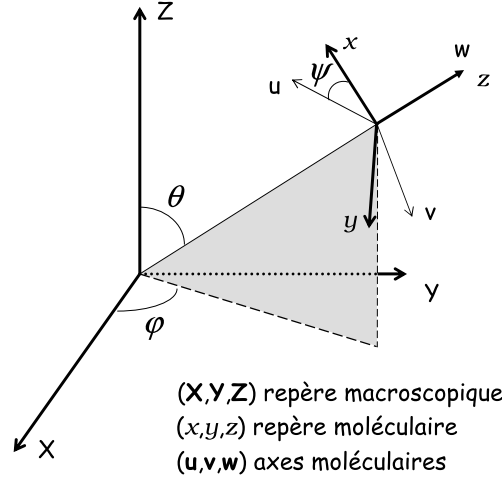


FIG. 1.8 – Définition des angles d'Euler dans le repère macroscopique $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$: l'axe moléculaire $\mathbf{z}$ est défini par les angles θ et φ et la molécule est repérée par rapport à cet axe par l'angle ψ dans le repère moléculaire.

Les épaisseurs des échantillons étudiés plus loin sont en effet très faibles ($\approx 1\mu m$) et on pourra ainsi négliger les échanges d'énergie entre champs harmoniques et champ fondamental (ces échanges s'effectuent typiquement sur des longueurs de l'ordre de la longueur de cohérence qui est typiquement de 2 à $10\mu m$ dans les matériaux organiques). Un système optique d'ouverture numérique donnée NA collecte les rayons lumineux émis par l'échantillon. Soit une composante oscillant à ω_0 , $\mathbf{p}^{\omega_0}$, du dipôle rayonnant par une excitation à n photons et émettant des photons dans des directions $\mathbf{u}_0$ liées à des vecteurs d'onde $\mathbf{k}_0 = (\omega_0/c)\mathbf{u}_0$. Les vecteurs d'ondes $\mathbf{k}_0$ à prendre en compte sont définis par le système optique employé représenté schématiquement sur la figure 1.9. Seules les directions d'observations collectées par l'ouverture numérique NA interviendront dans l'intensité totale mesurée en $\mathbf{R}$.

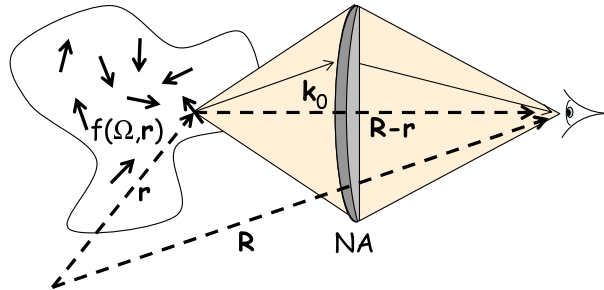


FIG. 1.9 – Représentation schématique du dispositif optique (NA) servant à collecter en $\mathbf{R}$ la lumière rayonnée par $f(\Omega, \mathbf{r})$. Les cônes dessinés correspondent aux directions d'observations $\mathbf{k}_0$ collectées. Les photons émis hors de ces cônes n'interviennent pas.

Le champ rayonné par une molécule en $(\Omega, \mathbf{r})$, $\mathbf{E}_d^{\omega_0, \mathbf{k}_0}$, à la fréquence ω_0 , dans une direction de propagation $\mathbf{k}_0$ et mesuré au point $\mathbf{R}$ est alors égal à :

$$\mathbf{E}_d^{\omega_0, \mathbf{k}_0}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Omega, t) = \frac{1}{Rc^2 k_0^2} \mathbf{k}_0 \wedge \left\{ \mathbf{k}_0 \wedge \frac{\partial^2 [\mathbf{p}^{\omega_0}(\Omega, \mathbf{r}, t - (\mathcal{R}/n_0 c))]}{\partial t^2} \right\}, \quad (1.15)$$

où n_0 est l'indice du milieu et c la célérité dans le vide. $\mathcal{R}$ est la distance entre le dipôle rayonnant et le détecteur soit $\mathcal{R} = |\mathbf{R} - \mathbf{r}|$ qui indique le déphasage temporel entre les photons émis par les différents émetteurs et mesurés simultanément. $\mathbf{k}_0 \wedge \mathbf{k}_0 \wedge \mathbf{p}^{\omega_0}$ définit la polarisation des photons émis dans une direction $\mathbf{k}_0$ d'observation. Par conséquent, en intégrant sur l'ouverture numérique du dispositif optique :

$$\mathbf{E}_d^{\omega_0}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Omega, t) = \int_{NA} \mathbf{E}_d^{\omega_0, \mathbf{k}_0}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Omega, t) d\mathbf{k}_0 \quad (1.16)$$

Pour une fréquence d'émission donnée, la norme des vecteurs d'onde est constante et cette intégrale correspond donc à une intégrale sur les directions possibles des vecteurs d'onde. L'intensité lumineuse moyenne de photons à ω_0 mesurée en $\mathbf{R}$ et analysée selon la direction de polarisation $\mathbf{e}$ vaut alors [43, 44] :

$$I_e^{\omega_0}(\mathbf{R}) = \langle (\mathbf{E}_d^{\omega_0}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \Omega_1, t) \cdot \mathbf{e})(\mathbf{E}_d^{\omega_0*}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_2, \Omega_2, t) \cdot \mathbf{e}) \rangle_{t, \mathbf{r}_1, \Omega_1, \mathbf{r}_2, \Omega_2}, \quad (1.17)$$

où $\langle \rangle_{t, \mathbf{r}_1, \Omega_1, \mathbf{r}_2, \Omega_2}$ correspond à la moyenne temporelle et spatiale de la réponse du système. Dans un premier temps nous allons nous intéresser aux composantes oscillant à des fréquences harmoniques de ω ($\omega_0 = n\omega$) pour étudier les phénomènes de génération d'harmoniques et de diffusions élastique et inélastique. La deuxième partie de ce paragraphe portera sur la fluorescence ($\omega_0 = \omega_F$). Ces expressions permettront de relier les intensités lumineuses émises à la polarisation du champ incident. La rotation de cette polarisation dans un plan permet alors de mesurer l'anisotropie de l'émission pour ces différents processus et leurs liens avec la symétrie de la distribution orientationnelle de chromophores.

1.2.1 Générations cohérentes et incohérentes d'harmoniques de ω

En utilisant les équations (1.15) et (1.16), l'équation (1.17) devient après simplifications :

$$I_e^{n\omega}(\mathbf{R}) = \frac{(n\omega)^4}{(16\pi^2)^2 R^2 c^4 k_n^4} \left[\iiint \iiint \iiint \iiint [(\mathbf{k}_{\mathbf{n}1} \wedge \mathbf{k}_{\mathbf{n}1} \wedge \mathbf{p}^{n\omega}(\Omega_1, \mathbf{r}_1, t - (\mathcal{R}_1/n_0 c))) \cdot \mathbf{e}] f(\Omega_1, \mathbf{r}_1) \right. \\ \left. [(\mathbf{k}_{\mathbf{n}2} \wedge \mathbf{k}_{\mathbf{n}2} \wedge \mathbf{p}^{n\omega*}(\Omega_2, \mathbf{r}_2, t - (\mathcal{R}_2/n_0 c))) \cdot \mathbf{e}] f(\Omega_2, \mathbf{r}_2) d\Omega_1 d\mathbf{r}_1 d\Omega_2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{k}_{\mathbf{n}1} d\mathbf{k}_{\mathbf{n}2} dt \right] \quad (1.18)$$

Le facteur $16\pi^2$ provient de la normalisation de l'intégration par rapport à Ω . Cette expression sous-entend qu'il n'y a pas de fonction de corrélation de paires $\mathbb{C}(\Omega_1, \mathbf{r}_1, \Omega_2, \mathbf{r}_2)$ entre molécules distinctes. Cette hypothèse est valable en particulier à faible concentration de molécules dans le milieu quand le transfert résonnant d'excitation entre molécules voisines est négligeable (voir chapitre 4). L'équation (1.18) se décompose en deux termes selon que $(\Omega_1, \mathbf{r}_1)$ et $(\Omega_2, \mathbf{r}_2)$ sont identiques ou distincts avec :

$$I_e^{n\omega}(\mathbf{R}) = \frac{(n\omega)^4}{16\pi^2 R^2 c^4 k_n^4} \left\{ \iiint \int |(\mathbf{k}_n \wedge \mathbf{k}_n \wedge \mathbf{p}^{n\omega}(\Omega, \mathbf{r}, t - (\mathcal{R}/n_0 c))) \cdot \mathbf{e}|^2 f(\Omega, \mathbf{r}) d\Omega d\mathbf{r} d\mathbf{k}_n dt \right. \\ \left. + \frac{1}{16\pi^2} \left| \iiint \int [(\mathbf{k}_n \wedge \mathbf{k}_n \wedge \mathbf{p}^{n\omega}(\Omega, \mathbf{r}, t - (\mathcal{R}/n_0 c))) \cdot \mathbf{e}] f(\Omega, \mathbf{r}) d\Omega d\mathbf{r} d\mathbf{k}_n dt \right|^2 \right\} \quad (1.19)$$

Le premier terme de cette équation correspond à une somme sur la fonction de distribution de l'intensité émise par chaque dipôle. Il s'agit donc d'une contribution incohérente à l'émission de photons. Par contre le deuxième terme de cette équation correspond au rayonnement d'un dipôle macroscopique moyenné sur $f(\Omega, \mathbf{r})$ avec interférences constructives ou destructrices entre champs rayonnés par les différents émetteurs. Cette forme est caractéristique de la contribution cohérente à l'émission de photons.

Émission cohérente

L'intensité cohérente exprimée dans l'équation (1.19) peut également s'écrire comme :

$$I_{cohe}^{n\omega}(\mathbf{R}) = |\langle \mathbf{E}_d^{n\omega}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Omega, t) \cdot \mathbf{e} \rangle_{t, \mathbf{r}, \Omega}|^2 \quad (1.20)$$

Cette expression implique que l'intensité cohérente correspond à l'émission de photons par la moyenne temporelle et spatiale du dipôle rayonnant comme expliqué dans la référence [43]. L'aspect cohérent de l'émission est logique puisque ce sont les fluctuations temporelles des dipôles induits ou le désordre spatial qui introduisent des déphasages entre émetteurs, sources d'incohérence. Le milieu est supposé homogène, c'est à dire que la fonction de distribution peut se séparer en deux fonctions dépendants respectivement de Ω et de $\mathbf{r}$: $f(\Omega, \mathbf{r}) = f(\Omega)g(\mathbf{r})$.

Si l'excitation est non-résonnante et si l'absorption du milieu est négligée alors, d'après l'équation (1.3), le dipôle oscillant à $n\omega$ est égal à $\mathcal{P}^{n\omega}(\Omega)e^{ni\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - n(i\omega t)}$. Si la transition est résonnante, la durée de vie δt de l'état excité introduit en première approximation un déphasage temporel $e^{i\Psi(t)}$ dans l'expression précédente, déphasage qui varie entre 0 et $n\omega\delta t$. L'approche de la résonnance s'accompagne également d'un élargissement spectral de l'émission [43, 44] qui n'est pas pris en compte

ici : par conséquent l'intensité $I_e^{n\omega}(\mathbf{R})$ donnée ici est en fait intégrée sur la largeur spectrale de la diffusion inélastique. Remplaçons $\mathbf{p}^{n\omega}(\Omega, \mathbf{r}, t)$ par son expression, $\mathcal{P}^{n\omega}(\Omega)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-n(i\omega t)-i\Psi(t)}$. Le retard temporel entre les émetteurs s'exprime donc comme un déphasage $e^{-ni\mathcal{R}/n_0c}$. $\mathbf{R}$ étant supposé très grand par rapport aux dimensions caractéristiques de l'échantillon :

$$\frac{n\omega\mathcal{R}}{n_0c} = k_n|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \approx \mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r}) \quad (1.21)$$

Par conséquent, l'équation (1.19) peut se simplifier en séparant les intégrations sur Ω , $\mathbf{r}$ et t :

$$I_{coh}^{n\omega}(\mathbf{R}) = \frac{(n\omega)^4}{R^2 c^4 k_n^4 (16\pi^2)^2} \left| \int_{NA} \left[\int e^{-i(\mathbf{k}_n - n\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \left[\int e^{i\Psi(t)} dt \right] \left[\int (\mathbf{k}_n \wedge \mathbf{k}_n \wedge \mathcal{P}^{n\omega}(\Omega)) \cdot \mathbf{e} f(\Omega) d\Omega \right] d\mathbf{k}_n \right|^2 \quad (1.22)$$

L'intégrale par rapport à t entre $t=0$ et δt dénote la diminution de l'émission cohérente si les déphasages temporels des émetteurs ne sont pas corrélés. Dans le cadre de notre représentation simplifiée, l'intensité de génération cohérente de n^{eme} harmonique fait intervenir un terme en $\text{sinc}^2(n\omega\delta t/2)$ qui sera négligé par la suite. La figure 1.10 présente les variations de la fonction sinc^2 . Le maximum d'émission cohérente est donc observé quand δt est nul, c'est à dire quand l'excitation est non-résonnante. Plus on s'approche de la résonance, plus les émetteurs sont en moyenne longtemps dans l'état excité et plus l'émission cohérente est faible au profit de l'émission incohérente.

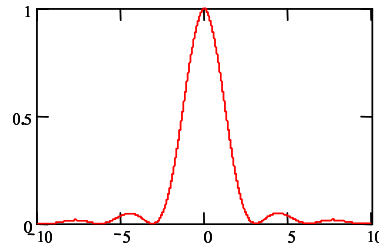


FIG. 1.10 – Évolution du carré de la fonction sinus cardinal.

L'intégrale par rapport à $\mathbf{r}$ illustre le phénomène d'accord de phase dans le matériau pour la génération de n^{eme} harmonique. Si les déphasages spatiaux des émetteurs varient aléatoirement alors ce terme d'accord de phase est nul et l'émission cohérente également.

Dans un matériau infiniment grand, l'intégrale $\int e^{-i(\mathbf{k}_n - n\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ correspond à la transformée de Fourier spatiale de $g(\mathbf{r})$. Si l'orientation des dipôles est indépendante de leur position ($g(\mathbf{r}) = \mathcal{N}$ où $\mathcal{N}$ est le nombre de molécules par unité de volume) alors la transformée de Fourier de $g(\mathbf{r})$ est une fonction de Dirac centrée autour de $\mathbf{k}_n - n\mathbf{k} = 0$. Cette condition est appelée condition d'accord de phase.

Pour un échantillon de taille finie L dans la direction du vecteur $\mathbf{k}_n - n\mathbf{k}$ notée z le terme d'accord de phase prend une forme simple :

$$\mathcal{N}^2 S^2 \left| \int_0^L e^{-i(k_n - nk)z} dz \right|^2 = \mathcal{N}^2 S^2 L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{(k_n - nk)L}{2}\right) \quad (1.23)$$

où S est la surface éclairée du matériau et $\mathcal{N}SL = N$, le nombre de molécules prises en compte dans le processus. Quand la condition d'accord de phase est respectée, l'intensité de génération de n^{eme} harmonique croît quadratiquement avec la longueur de propagation L . De par l'évolution de la fonction *sinc* (figure 1.10), si k_n est différent de nk , l'intensité d'harmonique généré diminue fortement. Par conséquent, la seule direction d'émission de photons correspond en première approximation à $n\mathbf{k}$. Dans ce cas l'intégrale sur l'ouverture numérique du système optique se simplifie et :

$$I_{coh_e}^{n\omega}(\mathbf{R}) = N^2 \frac{(n\omega)^4}{(16\pi^2)^2 R^2 c^4} \left| \int [\mathcal{P}^{n\omega}(\Omega) \cdot \mathbf{e}] f(\Omega) d\Omega \right|^2 \quad (1.24)$$

On retrouve dans cette équation la dépendance en $\mathcal{N}^2$ des processus cohérents qui explique que même si très peu probable au niveau moléculaire, la génération d'harmonique devient mesurable sur un échantillon macroscopique.

En pratique il est difficile de conserver l'accord de phase au cours de la propagation des champs fondamental et harmonique à cause de la variation de l'indice du milieu en fonction de la fréquence (si $n > 1$, le champ rayonné et le champ incident oscillent à des fréquences différentes). Ce phénomène entraîne une forte diminution du signal harmonique généré [45]. En choisissant correctement $g(\mathbf{r})$, il est possible de compenser partiellement le désaccord de phase dans la direction de propagation des champs pour optimiser la génération d'harmoniques ; on parle alors de quasi-accord de phase [46, 47]. Dans le cas des échantillons minces étudiés ici, l'intégration s'effectue sur une longueur faible devant $2/(k_n - nk)$, on pourra donc supposer que $\text{sinc}^2(k_n - nk)L/2 = 1$.

Émission incohérente

L'émission incohérente de photons à $n\omega$ provient du désordre spatial (diffusion élastique) et des fluctuations temporelles (diffusion inélastique) des dipôles oscillants

[44]. Les termes de phases entre les différents émetteurs disparaissent pour l'émission incohérente car les intensités émises par les différentes molécules sont additionnées. Dans le premier terme de l'équation (1.19) il est donc possible de remplacer $\mathbf{p}^{n\omega}(\Omega, \mathbf{r}, t)$ par $\mathcal{P}^{n\omega}(\Omega)$. Dans le cas d'un matériau homogène (fonction de distribution non corrélée en $\mathbf{r}$ et Ω) l'équation (1.19) se simplifie avec par définition $\int g(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$:

$$I_{incoh_e}^{n\omega}(\mathbf{R}) = N \frac{(n\omega)^4}{16\pi^2 R^2 c^4 k_n^2} \iint \left| (\mathbf{k}_n \wedge \mathbf{k}_n \wedge \mathcal{P}^{n\omega}(\Omega)) \cdot \mathbf{e} \right|^2 f(\Omega) d\Omega d\mathbf{k}_n, \quad (1.25)$$

Cette expression fait toujours intervenir l'intégration sur l'ouverture numérique du dispositif optique. En effet, en l'absence de phénomènes d'accord de phase, l'émission est quasi-omnidirectionnelle et doit être en général collectée pour être mesurée. Toutefois les réponses en polarisation des émissions de photons ne sont déformées qu'avec l'utilisation d'importantes ouvertures numériques (≈ 1) [48]. Dans le contexte de cette étude où seules des lentilles d'ouverture nettement inférieures à 1 sont employées, l'intégrale sur $\mathbf{k}_n$ peut être négligée et $\mathbf{k}_n \wedge \mathbf{k}_n \wedge \mathbf{p}^{n\omega}$ peut être remplacé par $\mathbf{p}^{n\omega}$:

$$I_{incoh_e}^{n\omega}(\mathbf{R}) = N \frac{(n\omega)^4}{16\pi^2 R^2 c^4} \int \left| \mathbf{p}^{n\omega}(\Omega) \cdot \mathbf{e} \right|^2 f(\Omega) d\Omega \quad (1.26)$$

La comparaison des équations (1.24) et (1.26) permet de mettre en évidence quels paramètres vont expliquer l'importance relative des émissions cohérentes et incohérentes de photons $n\omega$. L'équation (1.26) vérifie la dépendance linéaire en N d'une émission incohérente. Par conséquent considérer un milieu macroscopique où N est élevé favorise l'émission cohérente si les lois de symétrie le permettent. Le cas de la génération de second harmonique est une illustration importante du rôle de la symétrie macroscopique : si le milieu est centrosymétrique, seule la contribution incohérente de l'émission persiste par annulation de $\int \mathcal{P}^{2\omega}(\Omega) f(\Omega) d\Omega$.

1.2.2 Intensité de fluorescence

Dans le cas de la fluorescence, la durée de vie de l'état excité est élevée (jusqu'à quelques nanosecondes). Par conséquent les photons émis à des fréquences ω_F possèdent des déphasages temporels aléatoires notés $\Psi(t)$ ($\Psi_n(t)$ dans l'équation (1.14) où $|n\rangle$ est l'état excité qui a relaxé vers $|F\rangle$). Par conséquent $\int e^{i\Psi(t)} dt = 0$. La différence de durée de vie entre l'état excité et l'état fluorescent implique qu'il est possible de différencier l'émission de fluorescence et une émission incohérente d'harmoniques par une mesure temporelle [49] ou en fréquence [50]. Cette propriété appliquée à l'équation (1.22) montre que l'émission cohérente est nulle dans le cas de la fluorescence.

À une fréquence donnée ω_F après une excitation à n photons, l'intensité mesurée en $\mathbf{R}$ vaut donc :

$$I_e^{\omega_F}(\mathbf{R}) = \frac{(\omega_F)^4}{16\pi^2 R^2 c^4 k_F^4} \left[\iiint \int |(\mathbf{k}_F \wedge \mathbf{k}_F \wedge \mathbf{p}^{\omega_F}(\Omega, \mathbf{r}, t - (\mathcal{R}/n_0 c))) \cdot \mathbf{e}|^2 f(\Omega, \mathbf{r}) d\Omega d\mathbf{r} d\mathbf{k}_F dt \right] \quad (1.27)$$

Nous vérifions bien que la fluorescence est parfaitement incohérente. En négligeant comme expliqué précédemment l'ouverture numérique du dispositif optique, l'équation (1.27) évolue dans une forme similaire à l'équation (1.26) avec :

$$I_e^{\omega_F}(\mathbf{R}) = N \frac{(\omega_F)^4}{16\pi^2 R^2 c^4} \int \left| \mathcal{P}^{\omega_F}(\Omega) \cdot \mathbf{e} \right|^2 f(\Omega) d\Omega \quad (1.28)$$

L'incohérence de l'émission pour toutes les fréquences ω_F permet de sommer les intensités sur toutes les longueurs d'ondes de fluorescence sans phénomène d'interférence avec :

$$I_e^{fluor}(\mathbf{R}) = N \int \left[\frac{(\omega_F)^4}{16\pi^2 R^2 c^4} \int \left| \mathcal{P}^{\omega_F}(\Omega) \cdot \mathbf{e} \right|^2 f(\Omega) d\Omega \right] d\omega_F \quad (1.29)$$

Cette expression montre que la fluorescence et la diffusion incohérente ont des expressions quasi-identiques et vont probablement avoir une réponse en polarisation similaire. C'est pourquoi nous allons traiter indépendamment la génération cohérente d'harmonique puis les émissions incohérentes.

1.2.3 Anisotropie de génération d'harmoniques : introduction d'un formalisme sphérique irréductible.

L'équation (1.24) met en évidence l'intérêt dans l'étude de l'émission cohérente, de définir une polarisation macroscopique oscillant à $n\omega$, $\mathbf{P}^{n\omega}$, en fonction des dipôles moléculaires avec :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{n\omega} &= \mathcal{N} \int \mathcal{P}^{n\omega}(\Omega) f(\Omega) d\Omega \\ &= \mathcal{N} \int \sigma^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega)(\Omega) (\mathcal{E}^\omega)^n f(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (1.30)$$

où $\mathcal{E}^\omega$ est la polarisation du champ incident. Ceci permet de définir une susceptibilité macroscopique d'ordre n reliée aux polarisabilités microscopiques par :

$$\chi^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega) = \mathcal{N} \int \sigma^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega)(\Omega) f(\Omega) d\Omega \quad (1.31)$$

Pour mettre en évidence à partir de cette intégrale comment une mesure de $\chi^{(n)}$ peut permettre de sonder $f(\Omega)$, nous allons utiliser les composantes sphériques irréductibles des tenseurs susceptibilités.

Un tenseur T d'ordre n est généralement exprimé par rapport à ses composantes cartésiennes dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ du laboratoire. Il peut également être exprimé en utilisant les angles d'Euler dans le même repère. Dans ce cas, T dépend des deux angles (θ, φ) et peut être décomposé sur la base des harmoniques sphériques réduits $C_m^J(\theta, \varphi)$. L'utilisation de cette décomposition sphérique facilite les changements de repère entre le repère microscopique de la molécule et le repère du laboratoire par invariance des ordres de symétrie J . De plus, l'utilisation des propriétés d'orthogonalité des harmoniques sphériques, permet de souligner le couplage entre la symétrie moléculaire et la polarisation du champ incident [51, 27].

Les composantes sphériques de T s'expriment comme $T(\theta, \varphi) = \sum_{m, J \leq n+1} T_m^{\nu, J} C_m^J(\theta, \varphi)$ où $-J \leq m \leq J$. L'indice de *séniorité* ν définit la symétrie du tenseur T vis-à-vis des permutations de ses n derniers indices cartésiens [44]. Si le tenseur est symétrique pour toutes ces permutations, il respecte les conditions de symétrie de Kleinman et l'indexation par ν est inutile [52]. Ces permutations sont valables hors résonance optique et pour des symétries moléculaires simples [44]. Par la suite, sauf indication contraire, les conditions de Kleinman sont supposées validées grâce au haut degré de symétrie des molécules considérées. L'influence des termes antisymétriques est en général négligeable dans le type de molécules étudiées ici [53]. Toutefois des expériences de diffusion hyper-Rayleigh effectuées sur des molécules chirales ont démontré l'existence de composantes antisymétriques de l'hyperpolarisabilité quadratique β non-négligeables [54].

Pour simplifier l'équation (1.31), la susceptibilité moléculaire $\sigma^{(n)}$ doit être exprimée dans le repère macroscopique. Soit $D_{m'm}^J(\Omega)$ les éléments de matrice de Wigner correspondant à la rotation d'un tenseur T microscopique dans le repère macroscopique. Les composantes sphériques du tenseur après rotation sont : $R_\Omega(T)_m^J = \sum_{m'} T_{m'}^J D_{m'm}^J(\Omega)$ avec $-J \leq m' \leq J$. On remarquera que cette rotation ne mélange pas les ordres J des composantes sphériques du tenseur T qui appartiennent au même sous-espace tensoriel irréductible de dimension $2J+1$. Parallèlement, $f(\Omega)$ qui dépend des angles d'Euler (définis sur la figure 1.8) peut être développée sur la base des éléments de matrice de Wigner avec : $f(\Omega) = \sum_{m'mJ} f_{m'm}^J D_{m'm}^J(\Omega)$ où J est compris entre 0 et l'infini. Les éléments de matrice de Wigner sont orthogonaux entre eux selon [55] :

$$\int D_{m'm}^{J*}(\Omega) D_{p'p}^K(\Omega) d\Omega = \frac{16\pi^2}{2J+1} \delta_{JK} \delta_{mp} \delta_{m'p'} \quad (1.32)$$

L'équation (1.31) permet alors d'évaluer les composantes sphériques de $\chi^{(n)}$:

$$\chi_m^{(n)J} = \frac{\mathcal{N}}{2J+1} \sum_{m'} \sigma_m^{(n)J*} f_{m'm}^J \quad (1.33)$$

Cette décomposition a été introduite dans la thèse de S. Brasselet (CNET Bagnex) pour traiter de la génération de second harmonique dans des matériaux photo-orientés [56, 28]. L'expression ci-dessus est une simple généralisation de ce formalisme à des phénomènes non-linéaires d'ordres supérieurs [57]. Les composantes irréductibles de $\sigma^{(n)}$ et donc de $\chi^{(n)}$ se limitent aux ordres inférieurs à $J = n + 1$. Par conséquent, la symétrie de la susceptibilité d'ordre n n'est sensible qu'aux composantes de la fonction de distribution telles que $J \leq n + 1$. Étudier un processus d'ordre n ne fournit donc des informations que sur une partie de la fonction d'ordre moléculaire totale.

En ce qui concerne l'intensité de n^{eme} harmonique généré en $\mathbf{R}$:

$$\begin{aligned} I_{cohe}^{n\omega}(\mathbf{R}) &= N^2 \frac{(n\omega)^4}{(16\pi^2)^2 R^2 c^4} \left| \left[\int \sigma^{(n)}(\Omega) f(\Omega) d\Omega \right] (\mathcal{E}^\omega)^n \cdot \mathbf{e} \right|^2 \\ &= \frac{(n\omega)^4}{R^2 c^4} \left| \chi^{(n)} \bullet F_e^{(n)} \right|^2, \end{aligned} \quad (1.34)$$

où $F_e^{(n)}$ est un tenseur d'ordre n de lecture défini par $F_e^{(n)} = \mathbf{e} \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \dots \otimes \mathcal{E}^\omega$ où le champ excitateur intervient n fois. Les symbole $\bullet$ (produit tensoriel contracté) est la généralisation tensorielle du produit scalaire. En coordonnées sphériques, pour deux tenseurs d'ordre n , ce produit se définit par : $T \bullet S = \sum_{m,J} T_m^J S_m^{J*}$. Le symbole $\otimes$ représente le produit tensoriel. Les composantes cartésiennes du produit d'un tenseur de rang 2 par un tenseur de rang 3 par exemple, s'expriment par $(\alpha \otimes \beta)_{ijklm} = \alpha_{ij} \beta_{klm}$. Par conséquent, en utilisant l'équation (1.33) :

$$I_{cohe}^{n\omega}(\mathbf{R}) = N^2 \frac{(n\omega)^4}{R^2 c^4} \left| \sum_{m,m',J \leq n+1} \frac{1}{2J+1} \sigma_{m'}^{(n)J*} f_{m'm}^J F_e^{(n)J*} \right|^2 \quad (1.35)$$

Cette équation permet de mettre en évidence l'ensemble des informations sur la distribution moléculaire qu'une mesure de génération d'harmonique est susceptible d'apporter. En pratique, si le champ excitateur possède une polarisation variable (par exemple avec un angle ϕ), $I^{n\omega}(\mathbf{R})$ va également en dépendre via le tenseur champ $F_e^{(n)}$. En connaissant la symétrie de $\sigma^{(n)}$, un ajustement théorique de la mesure va donc permettre d'évaluer certaines composantes $f_{m'm}^J$.

Toutefois pour un harmonique donné, le nombre de ces composantes est limité. Non seulement la développement sur les composantes sphériques se limite à $J \leq n + 1$, mais les $\sigma_{m'}^{(n)J}$ ne sont pas tous non-nuls. Comme expliqué précédemment, les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont supposées remplies. Dans ce cas, les composantes sphériques des susceptibilités moléculaires pour lesquelles J et n sont de même parité s'annulent.

Par conséquent la mesure de l'anisotropie de génération du $2n^{eme}$ harmonique, fournit

des informations sur les composantes de la distribution tridimensionnelle moléculaire pour lesquelles J est impair et inférieur à $2n + 1$. Ainsi la mesure simultanée des $2n^{eme}$ et $(2n-1)^{eme}$ harmoniques permet d'obtenir des informations complémentaires sur le développement sphérique de la distribution moléculaire tronqué à $J=2n+1$. Le choix des techniques optiques de sonde nécessite donc un choix quant à la troncature optimale du développement sphérique de $f(\Omega)$ en sachant qu'aucune technique ne peut "lire" une distribution orientationnelle quelconque.

Inversement, une distribution moléculaire donnée ne va pas nécessairement générer tous les harmoniques possibles pour des raisons de symétrie macroscopique. Par exemple une distribution centrosymétrique ne présente que des ordres de symétrie pairs $J=2n$. Par conséquent la génération d'harmonique pair (et en particulier la génération de seconde harmonique qui nous intéressera tout particulièrement au cours de cette étude) est nulle pour une telle distribution.

1.2.4 Anisotropie des émissions incohérentes

Nous nous focalisons dans un premier temps sur la fluorescence pour ensuite adapter les équations à la diffusion incohérente. Comme expliqué précédemment, l'absence d'interférence dans l'émission spontanée découle de l'apparition d'un déphasage aléatoire au cours de la désexcitation non-radiative entre l'état excité et l'état fluorescent. Soit une fréquence d'émission ω_F correspondant à un processus induit par l'absorption d'un photon, la polarisation induite pour une molécule est déduite de l'équation (1.14) :

$$|\mathcal{P}^{\omega_F} \cdot \mathbf{e}|^2 = \sum_{i,j,k,l} \sum_{\nu} \frac{(C_{\nu}^{1ph})^2}{\hbar^2 \gamma_{F0} \gamma_{\nu 0}} \frac{\mu_{0F}^i \mu_{F0}^l e_i \mathcal{E}_l^{\omega} \gamma_{F0}}{[(\omega_{F0} - \omega_F)^2 + \gamma_{F0}^2]} \frac{\mu_{\nu 0}^j \mu_{0\nu}^k \mathcal{E}_j^{\omega*} e_k \gamma_{\nu 0}}{[(\omega_{\nu 0} - \omega)^2 + \gamma_{\nu 0}^2]} \quad (1.36)$$

Le rapport $C_{\nu}^{1ph}/\gamma_{\nu 0} = \Phi_{\nu F}$ correspond au rendement d'apparition de ρ_{F0} vis-à-vis de la disparition de $\rho_{0\nu}$ après absorption d'un photon. $C_{\nu}^{1ph}/\gamma_{F0} = \Phi_{F0}$ est le rapport entre les vitesses d'apparition et de disparition de ρ_{F0} . Pour les différents états excités $|\nu\rangle$, $\Phi_{\nu F}$ et Φ_{F0} sont contenus dans le rendement quantique de fluorescence Φ_{fluor} . Nous allons exprimer l'équation 1.36 à l'aide des susceptibilités moléculaires. En effet d'après l'équation (1.10) le dernier terme de cette expression correspond à la partie imaginaire de la susceptibilité linéaire $\alpha(-\omega, \omega)$. De même la partie centrale en $\mu_{0F}^i \mu_{F0}^l \gamma_{F0} / [(\omega_{F0} - \omega_F)^2 + \gamma_{F0}^2]$ peut être associée à la partie imaginaire d'une susceptibilité linéaire d'émission d'un photon ω_F notée $\alpha_{em}(\omega_F)$. L'équation 1.36 peut alors s'écrire : $\Phi_{fluor} \sum_{i,j,k,l} [Im(\alpha_{em}(\omega_F))_{il} e_i \mathcal{E}_l^{\omega}] \times [Im(\alpha_{abs})_{jk} \mathcal{E}_j^{\omega*} e_k]$ où α_{abs} correspond à la

susceptibilité linéaire d'absorption d'un photon ω . Cette équation contient donc deux termes : la probabilité d'absorption $Im(\alpha_{abs}) \bullet (\mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^{\omega*})$ et la probabilité d'émission dans la direction $\mathbf{e}$: $Im(\alpha_{em}(\omega_F)) \bullet (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e})$ (voir équation (A.8)). Pour une molécule en (Ω) , le module au carré du dipôle induit à ω_F sera donc donné par :

$$|\mathcal{P}^{\omega_F}(\Omega) \cdot \mathbf{e}|^2 = \Phi_{fluo}(Im(\alpha_{em}(\omega_F)) \otimes Im(\alpha_{abs}))(\Omega) \bullet (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^{\omega*}) \quad (1.37)$$

Cette notation permet de mettre en évidence la nature incohérente du processus qui découple les étapes d'absorption et d'émission de lumière. McClain dans les années soixante-dix a étudié la symétrie de processus non-linéaires d'ordre 2 [58, 59] et 3 [60, 61] en utilisant cette écriture découplée de l'intensité rayonnée, se limitant donc à des phénomènes d'émission incohérente ou d'absorption.

Cette expression peut être généralisée à la fluorescence induite par n photons ω : $Im(\alpha_{em}(\omega_F)) \otimes Im(\sigma_{abs}^{(2n-1)})$ où $\sigma_{abs}^{(2n-1)}$ est la susceptibilité de rang $2n$ régissant l'absorption de n photons. Cette généralisation peut également être étendue à l'émission multiple de photons qui sera négligée ici. Comme précédemment, les tenseurs moléculaires sont exprimés dans le repère macroscopique en utilisant les éléments de la matrice de Wigner dont les propriétés d'orthogonalité donnent pour l'équation (1.29) :

$$I_e^{fluo}(\mathbf{R}) = \frac{N\Phi_{fluo}}{R^2c^4} \sum_{m,m',J \leq 2n+2} \left\{ \left[\int \omega_F^4 Im(\alpha_{em}(\omega_F)) d\omega_F \right] \otimes Im(\sigma_{abs}^{(2n-1)}) \right\}_{m'}^{J*} \frac{f_{m'm}^J F_e^{nph J*}}{2J+1}$$

$$I_e^{fluo}(\mathbf{R}) = \frac{N\Phi_{fluo}\omega_{F0}^4}{R^2c^4} \sum_{m,m',J \leq 2n+2} \frac{1}{J+1} [Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\sigma_{abs}^{(2n-1)})]_{m'}^{J*} f_{m'm}^J F_e^{nph J*}, \quad (1.38)$$

où $F_e^{nph} = \mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \dots \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^{\omega*} \otimes \dots \otimes \mathcal{E}^{\omega*}$ est un tenseur de rang $2n+2$ où le champ excitateur et son complexe conjugué interviennent n fois chacun. $Im(\alpha_{em})$ représente la probabilité d'émission intégrée sur la totalité du spectre de fluorescence avec ω_{F0} la fréquence centrale du spectre de fluorescence. Si les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont à nouveau supposées remplies, les tenseurs intervenant dans l'équation (1.38) sont de rang pair. Par conséquent l'étude de la fluorescence induite à n photons conduit à une troncature du développement sphérique de $f(\Omega)$ à $J=2n+2$, en ne prenant en compte que des termes d'ordre pair.

En ce qui concerne la diffusion incohérente de photons harmoniques de ω , il est tentant de s'appuyer sur un développement similaire à la fluorescence vu la similarité des équations (1.26) et (1.28). En particulier, dans le cas d'une excitation à un photon (diffusion inélastique à ω), l'équation (1.41) peut s'écrire sous une forme équivalente

à l'équation (1.36) :

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{P}^\omega \cdot \mathbf{e}|^2 &= \sum_{i,j,k,l} \sum_{\nu} \frac{\mu_{0\nu}^i \mu_{\nu 0}^l e_i \mathcal{E}_l^\omega \gamma_{\nu 0}}{(\omega_{\nu 0} - \omega)^2 + \gamma_{\nu 0}^2} \frac{\mu_{\nu 0}^j \mu_{0\nu}^k \mathcal{E}_j^{\omega*} e_k \gamma_{\nu 0}}{(\omega_{\nu 0} - \omega)^2 + \gamma_{\nu 0}^2} \\
 &= (Im(\alpha(-\omega, \omega)) \otimes Im(\alpha(-\omega, \omega)))(\Omega) \bullet (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^{\omega*})
 \end{aligned} \tag{1.39}$$

Cette expression permet de mettre en évidence le découplage entre processus d'absorption et d'émission synonyme d'incohérence de l'émission. Toutefois comme expliqué dans le cas de la fluorescence à deux photons pour une molécule centrosymétrique (paragraphe 1.1.3), les niveaux résonnants pour l'absorption à deux photons ne sont pas les mêmes niveaux que pour l'absorption à 1 photon. Concrètement les tenseurs $Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega))$ et $Im(\alpha(-\omega, \omega))$ ne sont pas nuls mais la polarisation $\mathbf{p}^{2\omega}$ s'annule (voir dans l'annexe A, paragraphe A.3). Par conséquent, il n'est pas possible d'écrire que :

$$|\mathcal{P}^{2\omega} \cdot \mathbf{e}|^2 = (Im(\alpha(-\omega, \omega)) \otimes Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)))(\Omega) \bullet (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^\omega \otimes \mathcal{E}^{\omega*} \otimes \mathcal{E}^{\omega*}), \tag{1.40}$$

Nous allons utiliser le tenseur de lecture d'ordre n $F_e^{(n)}$ introduit dans l'étude de la génération de n^{eme} harmonique avec :

$$|\mathcal{P}^{n\omega} \cdot \mathbf{e}|^2 = \left| \sigma^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega) \bullet F_e^{(n)} \right|^2 \tag{1.41}$$

L'intensité incohérente à $n\omega$ est alors donnée d'après l'équation 1.26 par :

$$I_{incoh_e}^{n\omega}(\mathbf{R}) = N \frac{(n\omega)^4}{16\pi^2 R^2 c^4} \int \left| \sigma^{(n)}(-n\omega, \omega, \dots, \omega) \bullet F_e^{(n)} \right|^2 f(\Omega) d\Omega \tag{1.42}$$

Pour poursuivre l'analogie avec la fluorescence induite à n photons, il est possible d'associer $\sigma^{(n)} \otimes \sigma^{(n)}$ au produit tensoriel $Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\sigma_{abs}^{(2n-1)})$. Dans le cas d'une molécule non-centrosymétrique unidimensionnelle, ces deux tenseurs auront d'ailleurs la même symétrie. De même $F_e^{(n)} \otimes F_e^{(n)}$ peut être associé au tenseur de lecture F_e^{nph} . Exprimer les tenseurs microscopiques dans le repère du laboratoire à l'aide du formalisme est plus complexe ici car l'intégrale selon Ω fait intervenir trois éléments de matrice de Wigner et donc des coefficients 3- J [55] avec :

$$\int D_{m'm}^J(\Omega) D_{p'p}^K(\Omega) D_{q'q}^L(\Omega) d\Omega = 16\pi^2 \begin{pmatrix} J & K & L \\ m' & p' & q' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & K & L \\ m & p & q \end{pmatrix} \tag{1.43}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned}
 I_{incoh_e}^{n\omega}(\mathbf{R}) &= N \frac{(n\omega)^4}{R^2 c^4} \sum_{m,m',J} \sum_{p,p',K} \sum_{q,q',L} \left[\sigma_{m'}^{(n)J} \sigma_{p'}^{(n)K} F_e^{(n)J*} F_e^{(n)K*} f_{q'q}^L \right. \\
 &\quad \times \begin{pmatrix} J & K & L \\ m' & p' & q' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & K & L \\ m & p & q \end{pmatrix} \left. \right] \tag{1.44}
 \end{aligned}$$

Cette expression est plus compliquée que celle obtenue pour la fluorescence induite à n photons. Toutefois les propriétés d'annulation des coefficients $3-J$ permettent d'obtenir les mêmes conclusions que pour la fluorescence sur le couplage entre les paramètres $f_{m'm}^J$ de la distribution macroscopique et les tenseurs moléculaires. En effet la non-annulation de ces coefficients implique que $m'+p'+q'=m+p+q=0$, que $J+K+L$ soit pair et que $L \in [0, J+K]$. Quand la symétrie de Kleinman est respectée alors J et K sont nécessairement de même parité (impairs si n pair et pairs si n impair) et par conséquent L est pair et compris entre 0 et $2n+2$.

Fluorescence induite à n photons et génération incohérente de photons à $n\omega$ permettent donc de donner des informations sur les mêmes composantes sphériques de la fonction de distribution. Ces phénomènes incohérents sont d'ailleurs nécessairement pairs puisqu'ils ne prennent en compte que des symétries paires de $f(\Omega)$. Par contre émissions cohérentes et incohérentes de n^{eme} harmonique ont des réponses en polarisation distinctes. Une mesure de la réponse en polarisation de l'intensité à $n\omega$ permet donc de connaître le degré de cohérence de cette émission [62]. Notons cependant qu'il est délicat expérimentalement d'étudier simultanément les émissions cohérentes et incohérentes d'harmoniques de ω car les sections efficaces d'émission incohérente sont très faibles et $I_{incoh}^{n\omega}$ n'est observable que si la contribution cohérente de la génération d'harmonique est nulle. On privilégiera donc l'étude de la réponse en polarisation de l'intensité de fluorescence si la molécule est luminescente.

1.3 Conclusion

Le but de ce chapitre était de définir quelles expériences devaient être menées pour extraire des informations données sur la distribution moléculaire orientationnelle. L'utilisation d'une décomposition sphérique irréductible a permis de mettre en évidence dans les équations (1.35), (1.38) et (1.44) le lien entre la nature du processus optique employé et les composantes de $f(\Omega)$ prises en compte. Quand la symétrie de Kleinman est valide, un processus d'ordre pair cohérent (génération d'un harmonique impair) ou incohérent (luminescence) fournit des informations sur les composantes paires de $f(\Omega)$. Les processus d'ordre impair nécessairement cohérents (génération d'un harmonique pair) fournissent des informations complémentaires sur les composantes impaires de la fonction de distribution moléculaire. On rappelle qu'un processus d'ordre impair fait intervenir un tenseur moléculaire de rang impair pour lequel les composantes sphériques se limitent à J impair. L'intensité de fluorescence par exemple est proportionnelle à des probabilités d'absorption et d'émission qui font

intervenir des tenseurs de rang pair.

Toutefois, que le processus optique mis en œuvre soit pair ou impair, il entraîne une troncature de la décomposition sphérique de $f(\Omega)$. Par conséquent plus l'ordre n de ce processus est élevé, plus le nombre de composantes de la fonction de distribution impliquées dans la mesure est élevé. Hors, comme plus n est élevé moins le phénomène optique est probable et donc aisé à mesurer, le choix de l'expérience doit être judicieusement effectué vis-à-vis de la complexité de $f(\Omega)$.

Le tableau 2.4 indique la technique optique de sonde d'ordre minimal pour une distribution donnée avec J_{max} compris entre 0 et 6 et J_{max} quelconque pair ou impair. La mesure de la génération de premier harmonique correspond en fait à la mesure de l'absorption à 1 photon. En général l'étude de la génération de $(2n - 1)^{eme}$ harmonique peut être remplacée par l'étude de l'absorption de n photons. En effet ces processus font intervenir des tenseurs d'ordre $2n - 1$: $\sigma^{2n-1}(-(2n - 1)\omega, \omega, \dots, \omega)$ et $Im(\sigma^{2n-1}(-\omega, \dots, -\omega, \omega, \dots, \omega))$ respectivement.

J_{max}	Technique optique de sonde
0,2	Génération de premier harmonique/Fluorescence à 1 photon
1,3	Génération de second harmonique
4	Génération de troisième harmonique/Fluorescence à 1 photon
5	Génération de quatrième harmonique
6	Génération de cinquième harmonique/Fluorescence à 2 photons
$\vdots$	$\vdots$
$2n$	Génération de $(2n - 1)^{eme}$ harmonique/Fluorescence à $n - 1$ photons
$2n + 1$	Génération de $(2n)^{eme}$ harmonique

TAB. 1.1 – Technique optique de sonde cohérente ou incohérente d'ordre minimum pour une fonction de distribution d'ordre orientationnel maximal J_{max} .

L'utilisation de cette décomposition sphérique est particulièrement bien adaptée à des milieux photo-orientés qui nous intéresseront par la suite puisque dans ce cas les composantes sphériques de la fonction de distribution induite proviennent des mêmes phénomènes d'interaction matière-rayonnement que ceux mis en œuvre au cours de la lecture de $f(\Omega)$ [18, 28]. Ainsi l'ordre du processus non-linéaire mis en jeu dans la phase de lecture décidera de l'ordre minimum du processus optique à utiliser dans la phase de lecture [63] comme nous le verrons au cours du chapitre suivant.

Des expériences reliant la distribution orientationnelle des molécules aux réponses optiques mesurées ont également été menées en milieux biologiques [64, 23, 22] ou

cristallins [2, 65]. La référence [23] présente des chromophores amphiphiles unidimensionnels placés dans la bicouche lipidique de vésicules artificiels géants avec une direction privilégiée (direction des flèches sur la figure 1.11-c). Dans ce cas, l'information recherchée sur la distribution moléculaire est sa symétrie vis-à-vis d'un centre d'inversion pour visualiser les phénomènes de fusion ou de division des vésicules.

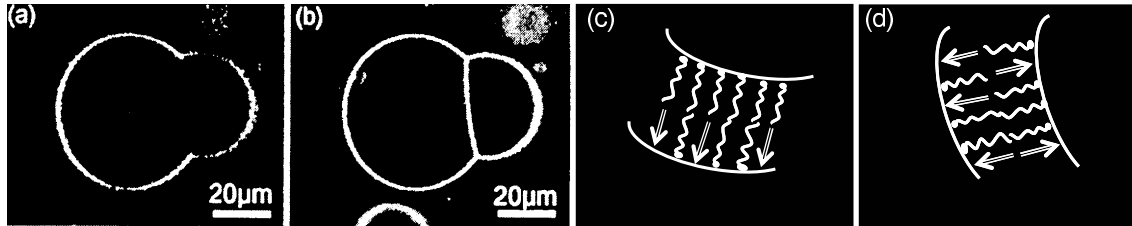


FIG. 1.11 – Vésicules dopées par des chromophores non-linéaires visualisés par génération de second harmonique (a) et par fluorescence induite à deux photons (b) (figure extraite de la référence [23]). La distribution des chromophores non-linéaires (flèches) a été schématisée pour une bicouche seule (c) et deux bicouches fusionnantes (d) composées de phospholipides (représentés par des traits ondulés).

Au cours de ces étapes les bicouches fusionnent, les directions d'orientation des chromophores s'opposent et la distribution moléculaire devient donc centrosymétrique. La brisure de centrosymétrie se traduit par l'apparition de tenseurs de rang impair non-nuls. Le processus optique d'ordre minimum permettant de sonder cette non-centrosymétrie est donc la génération de second harmonique. C'est pourquoi associer une mesure de génération de second harmonique à la fluorescence induite à deux photons (processus d'ordre pair choisi pour des raisons de simplicité expérimentale) permet de visualiser la position des chromophores (composantes paires et impaires de J) et l'apparition de centres d'inversion dans leur distribution orientationnelle (disparition des composantes impaires). Ceci est mis en évidence sur la figure 1.11 où à la zone d'adhérence de deux vésicules, il n'y a pas de génération de second harmonique (a) mais seulement émission de fluorescence (b).

Dans des milieux cristallins, les réponses optiques du matériau font intervenir la symétrie moléculaire ainsi que le groupe de symétrie du cristal [2]. Il est possible à partir de l'étude des émissions de SHG et TPF de déduire l'orientation de nano-cristaux en connaissant leur maille cristalline [65].

Chapitre 2

Orientation optique de molécules photoisomérisables par des excitations croisées multiphotoniques

Le chapitre précédent nous a permis de présenter l'utilisation d'une excitation optique résonnante dans l'étude d'un ensemble statistiquement ordonné de molécules. Le devenir d'une molécule excitée a également été abordé en terme de relaxation vibrationnelle. Seuls les états fluorescents de la molécule ont été considérés puisque nous nous intéressons à la réponse optique du milieu. Cependant les chemins de desexcitation non-radiative de l'état excité sont multiples. La molécule après excitation optique peut relaxer directement dans son état fondamental mais peut aussi atteindre des états possédant des durées de vie très longues, voir des états possédant une stabilité équivalente ou supérieure à l'état initial. L'évolution du spectre d'absorption du chromophore entre l'état initial et l'état final (photochromisme) permet de modifier localement les propriétés optiques du matériau. Cette propriété sera brièvement évoquée dans ce chapitre. Il est également possible d'induire des processus de réorientations moléculaires en exploitant les conformations nucléaires éventuellement distinctes de la molécule dans les états initiaux et finaux. Le milieu final anisotrope va alors présenter une réponse optique dépendant de la structure moléculaire et de la polarisation du champ exciteur. Dans la suite de cette thèse, ce processus va être utilisé comme une technique holographique d'orientation moléculaire dans le but d'imprimer des distributions orientationnelles complexes et prédéterminées de chromophores.

Ce chapitre se divise en deux parties. Dans un premier temps nous allons rapp-

ler la nature des processus de réorientations en milieu polymère sous une excitation résonnante à un ou n photons et les distributions moléculaires que l'on peut ainsi induire. Dans un deuxième temps nous allons présenter l'application de ce processus à des chemins d'excitations croisées multiphotoniques qui permettent de générer des symétries multipolaires d'ordres élevés.

2.1 Orientations moléculaires induites par une excitation résonnante

Comme expliqué ci-dessus, la nature de l'état final obtenu après une excitation optique résonnante va être exploitée pour modifier les propriétés optiques du système considéré. Si l'état final est un isomère de l'état fondamental (même liaisons atomiques mais géométrie moléculaire distincte), la molécule est dite photoisomérisable, c'est à dire qu'elle peut transiter entre deux états isomères après excitation. Des exemples classiques de molécules photoisomérisables sont les systèmes possédant des liaisons doubles carbone-carbone ou azote-azote et donc deux formes isomères *cis* et *trans* où l'état *trans* est l'état fondamental. La figure 2.1 présente deux exemples de systèmes photoisomérisables possédant des maxima d'absorption autour de 500nm et qui seront utilisés expérimentalement au cours de cette étude.

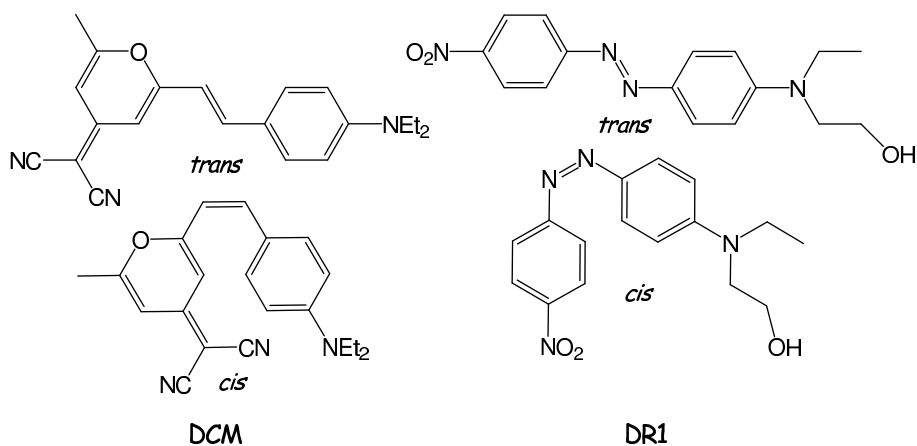


FIG. 2.1 – Exemple de deux molécules photoisomérisables possédant des liaisons doubles $C=C$ ou $N=N$ dans leurs formes *cis* et *trans*.

Dans certains cas, l'état final peut cependant présenter des liaisons chimiques modifiées comme les dérivés du spiropyrane [66] ou du diaryléthène [67]. Les dérivées du diaryléthène ont été en particulier étudiées par M. Irie à l'université de Kyushu (Ja-

pon) et évoluent d'une structure non-conjuguée en une forme fermée conjuguée sous excitation dans le proche ultra-violet. Selon les groupements chimiques périphériques, cette forme fermée peut être stable ou métastable [67]. Le retour à la forme ouverte se fait par excitation dans le visible. En effet pour ce type de molécules photochromes, on observe une large différence entre les spectres d'absorption des formes ouvertes et fermées. Ceci est visible sur la figure 2.2 qui présente le spectre d'absorption d'un dérivé du diaryléthène avant (forme ouverte) et après (forme fermée) irradiation à 313nm (figure tirée de la thèse de L. Lucas, université de Groningen, Pays-Bas [68]). Cette différence signifie qu'en excitant le système à une seule longueur d'onde, les molécules vont transiter d'un état initial à un état final et y rester, modifiant la réponse optique du milieu après une seule transition optique.

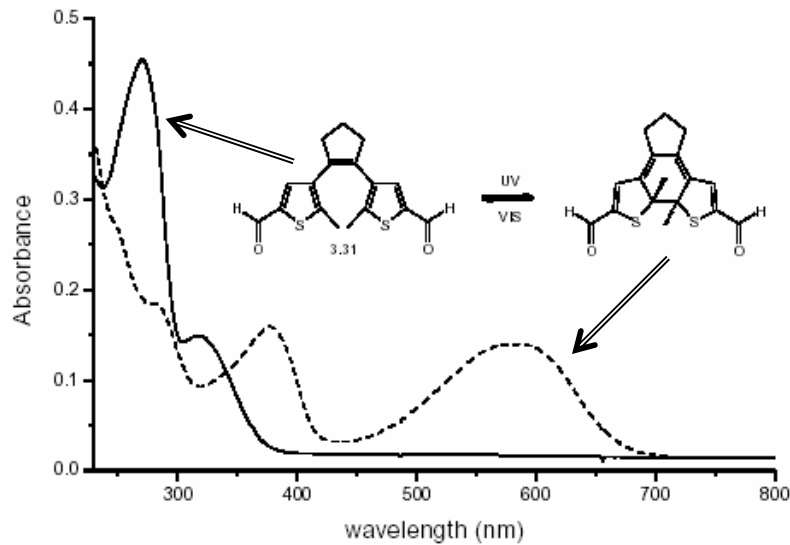


FIG. 2.2 – Spectres d'absorption d'un dérivé du diaryléthène avant (forme ouverte) et après (forme fermée) irradiation à 313nm [68]

Dans le cas d'états photoisomères, les spectres d'absorption se recouvrent d'avantage et le processus d'excitation permettant de faire transiter l'état *trans* vers l'état *cis* peut également permettre le retour *cis*→*trans*. La figure 2.3 présente les spectres d'absorption des formes *cis* et *trans* du DCM mesurés par Sylvie Marguet (Université de Paris XI) [69] qui sont effectivement semblables. Les mécanismes de déformations moléculaires peuvent donc être photoinduits par cycles faisant de ces matériaux de bons candidats pour l'holographie. Ceci est d'autant plus vrai quand l'état *cis* métastable peut relaxer thermiquement vers l'état *trans* (c'est le cas des molécules *azo*

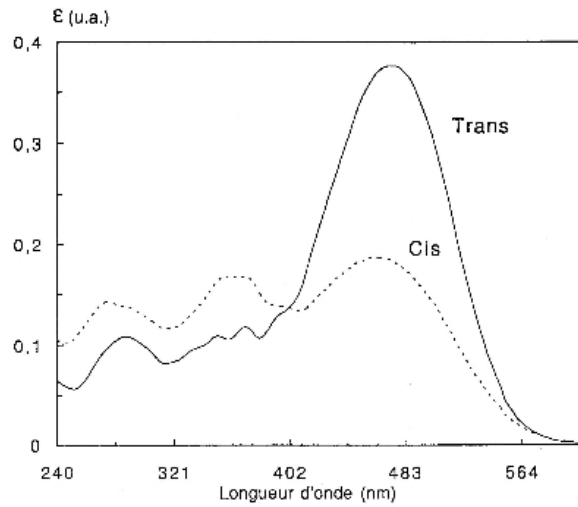


FIG. 2.3 – Spectres d'absorption des formes *cis* et *trans* du DCM [69]

possédant une double liaison $N=N$).

2.1.1 Holographie linéaire

Ne sont considérées à présent que des molécules photoisomérisables *cis-trans* placées en matrice polymère et soumises à une excitation monochromatique résonnante à un photon. L'insertion dans la matrice amorphe peut prendre plusieurs formes : les molécules peuvent être tout simplement dissoutes dans la phase polymère ou lui être greffées. Dans tous les cas, les molécules sont distribuées de manière aléatoire dans la matrice et la distribution orientationnelle normalisée $f(\Omega)$ introduite dans le chapitre 1 est donc égale à $1/16\pi^2$. Dans le cas d'un système greffé par liaison covalente, on ne peut plus parler de molécules indépendantes. Toutefois la lumière visible n'interagit pas avec les électrons des liaisons σ du matériau. Ainsi, tant que les électrons plus hauts en énergie (électrons des liaisons π , des doublets non-liants et issus d'orbitales d et f) ne sont pas délocalisés sur les chaînes polymères, le formalisme introduit au chapitre 1 reste valable. On ne prend donc pas en compte le cas des polymères conducteurs dont l'étude nécessite la prise en compte d'une structure de bandes.

Pour qu'une molécule possédant une double liaison $N=N$ ou $C=C$ puisse interagir avec la lumière visible, elle doit posséder un système d'électrons π fortement délocalisés. Quand la molécule est dans son état fondamental *trans*, le polymère environnant forme une cavité lui permettant une diffusion orientationnelle limitée. La matrice présente une distribution de tailles de cavité dépendant de sa température de transition

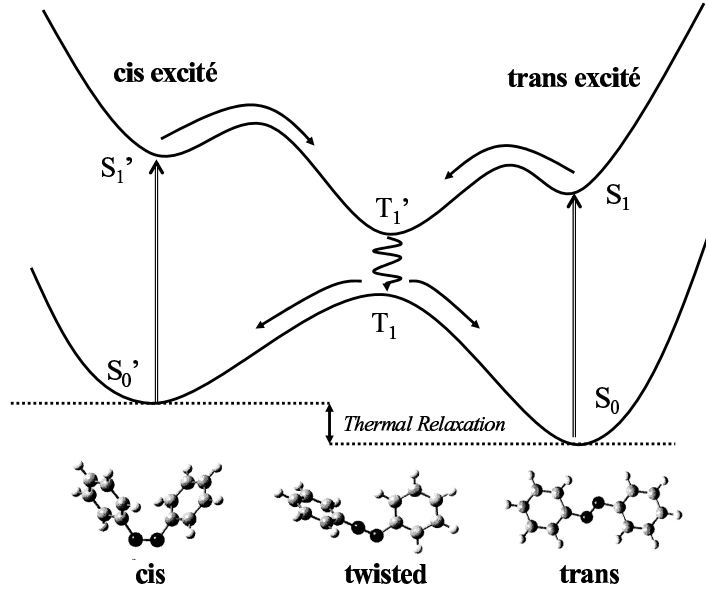


FIG. 2.4 – Système photoisomérisable soumis à une excitation résonnante. L'état *cis* peut ici relaxer thermiquement vers l'état *trans*.

vitreuse. Plus celle-ci est élevée par rapport à la température ambiante, plus la distribution de tailles de ces cavités est centrée autour d'une valeur moyenne faible. Au cours du processus d'excitation, les transitions entre états *trans* et *cis* nécessitent des déformations structurelles initialement interdites par la matrice. La figure 2.4 montre que la molécule subit une rotation de 180° autour de l'axe de la double liaison [70]. Le polymère va donc être contraint à se déformer pour laisser un volume libre de rotation plus important à la molécule. Ce processus est représenté de façon très schématisée sur la figure 2.5 où entre les étapes -a, -b et -c la molécule photoisomérisable passe dans les états métastables T_1' ("twisted" voir figure 2.4) et *cis* (S_0') en déformant la cavité formée par le polymère. Cette déformation se traduit par une diffusion plus aisée des molécules excitées par rapport aux molécules restées dans leur état fondamental.

La symétrie de l'excitation dépend de la polarisation du champ incident et de la symétrie de la molécule d'après l'équation (A.8) : $P_{abs}^{1ph}(\Omega) = \text{Im}(\alpha(-\omega, \omega))(\Omega) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*})$, où Ω (l'ensemble des angles d'Euler) définit l'orientation des molécules. Dans les figures 2.5-a et 2.5-c, la photosélection correspond au produit scalaire entre le champ incident $\mathbf{E}^\omega$ et le dipôle de transition μ . L'excitation est donc nettement plus probable dans le cas 2.5-a que dans le cas 2.5-c. Si une molécule excitée n'est plus photosélectionnée après diffusion (figure 2.5-e), elle ne va plus subir de déformation et le polymère va pouvoir relaxer et "l'emprisonner" dans son orientation finale (figure

2.5-f).

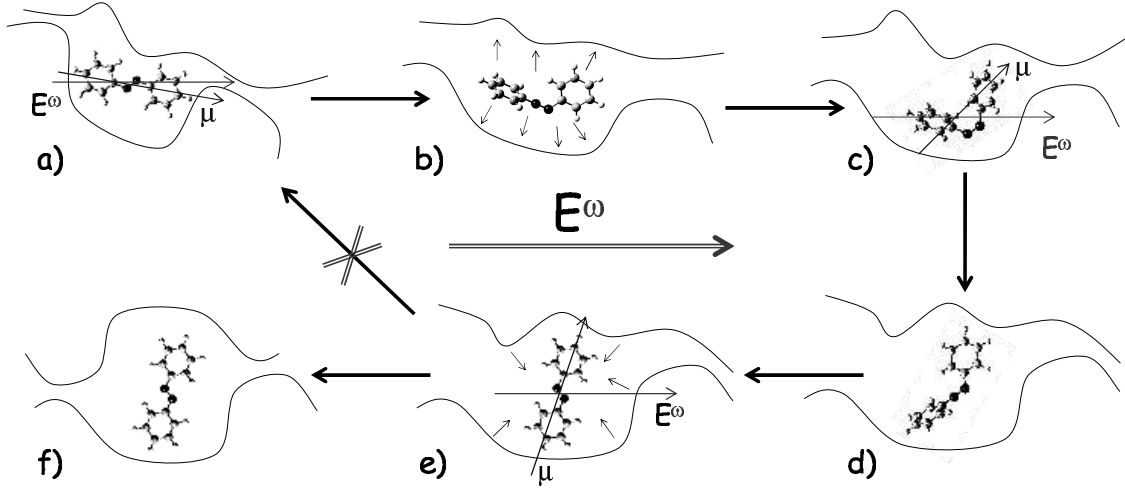


FIG. 2.5 – Schématisation sommaire du phénomène de réorientation photoinduite pour une molécule photoisomérisable.

Après un grand nombre de cycles de photoisomérisation, un pourcentage donné de molécules auront diffusé dans les directions photostables où le processus d'absorption est minimal. Pour donner un ordre de grandeur du nombre de cycles de photoisomérisation effectués au cours d'une expérience d'orientation, la durée de vie des états excités S_1 et S'_1 ne dépasse pas quelque nanosecondes, alors que les temps caractéristiques de réorientation moléculaire sous irradiation sont de l'ordre de plusieurs minutes. La durée de vie de l'état S'_0 (de l'ordre de la seconde pour un dérivé *azo* et de quelques minutes pour une liaison $C=C$) intervient peu dans le nombre de cycles de photoisomérisation car nous supposons que les deux états *trans* et *cis* absorbent à la longueur d'onde de travail. Au cours de l'excitation, un équilibre stationnaire se crée entre les populations des états *cis* et *trans*. Dans le cas de dérivés stilbènes (liaison $C=C$), cet équilibre est conservé longtemps après la fin de l'irradiation (de plusieurs minutes à plusieurs heures). Pour des dérivés "azo" (liaison $N=N$), l'état *cis* relaxe thermiquement vers l'état *trans* en moins d'une seconde.

Il est intéressant de noter que cette réorientation est un phénomène de compensation où le matériau répond à une excitation extérieure de sorte à la minimiser. Pour que cette réorientation soit efficace, la diffusion Brownienne doit être lente devant la durée caractéristique de la réorientation photoinduite et la taille des cavités du polymère doit donc permettre un compromis entre rigidité et libre rotation. C'est le cas pour certaines matrices comme les polyméthacrylates de méthyle (PMMA) ou les

polycarbonates représentées figure 2.6.

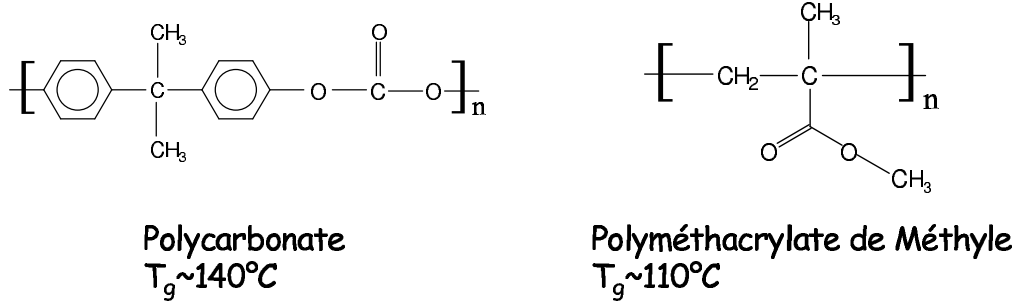


FIG. 2.6 – Exemples de polymères permettant un compromis entre orientation et diffusion des chromophores. T_g : température de transition vitreuse.

Les caractéristiques optiques des matériaux obtenus par réorientation moléculaire photoinduite ont été étudiées depuis de nombreuses années. L'idée est de générer une distribution orientationnelle des chromophores pour induire localement dans le matériau des propriétés de biréfringence ou de dichroïsme.

L'obtention par une excitation polarisée d'un milieu biréfringent a été mise en évidence expérimentalement par Weigert en 1920 [71] et est à l'origine du concept de "hole-burning" angulaire (photoexcitation non-isotrope). Ce phénomène a été appliqué aux milieux photoisomérisables dans les années 60 dans des solutions visqueuses [72, 73] puis dans des matrices polymères [74]. La dynamique de ces processus d'orientation a été étudiée, expérimentalement et théoriquement, par M. Dumont [18] qui a démontré l'existence d'une distribution de molécules stationnaire quand un équilibre entre l'excitation et les différents chemins de relaxation du système moléculaire ainsi que la diffusion Brownienne est atteint.

La démonstration expérimentale de l'orientation photoinduite anisotrope de molécules photoisomérisables est donnée dans la figure 2.7 d'après la thèse d'A. El Osman (université de Paris XI) [75, 76]. Dans cette figure, l'absorption (ou densité optique- DO) d'un échantillon de DR1/PMMA est suivie à différentes longueurs d'onde sous excitation résonnante à 488nm . L'anisotropie de la DO est mesurée en comparant les DO dans les directions parallèle ($//$) et perpendiculaire ($\perp$) à la polarisation du champ exciteur. Au moment de l'excitation, la densité optique à 463nm diminue de par le passage de l'état *trans* plus absorbant à l'état *cis*. Cette diminution de DO est plus marquée dans la direction $//$ car la photoexcitation $P_{abs}^{1ph}(\Omega)$ y est plus probable. Parallèlement le peuplement de l'état *cis* entraîne une augmentation de la DO à 360nm car l'état *cis* est plus absorbant à cette longueur d'onde. La réorienta-

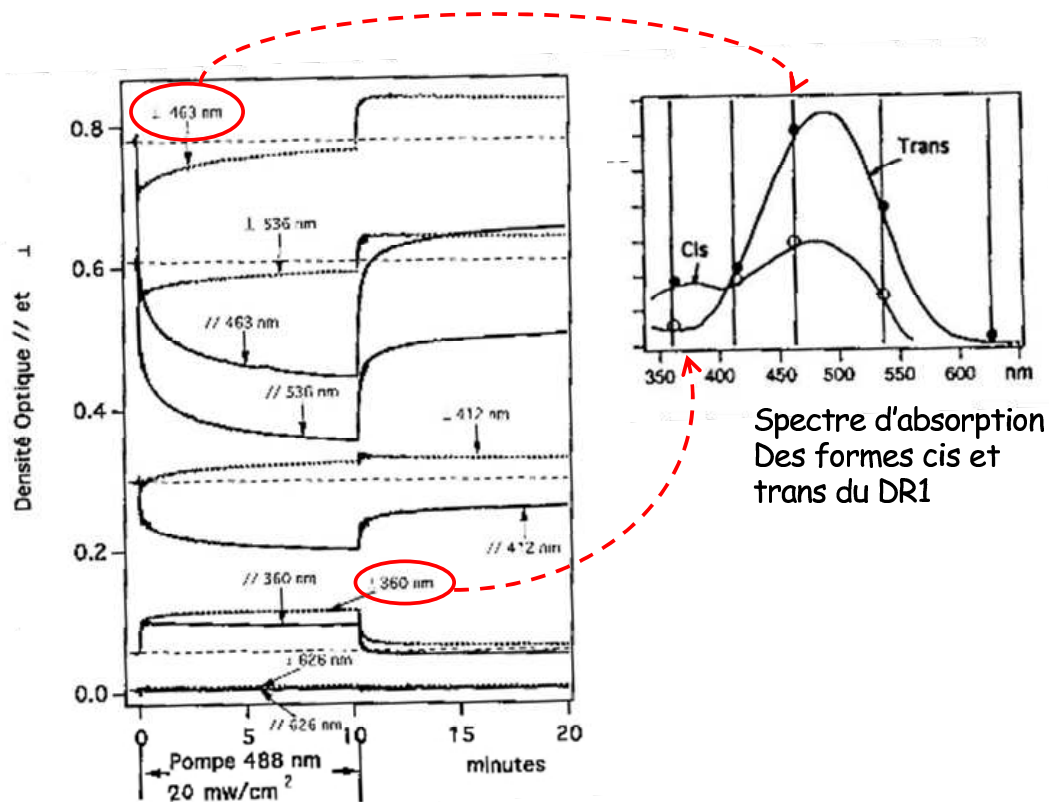


FIG. 2.7 – Orientation photoinduite de la molécule de DR1/PMMA suivie par anisotropie de la densité optique à différentes longueurs d'ondes d'après la thèse d'A. El Osman [75]

tion moléculaire induite par les cycles de photoisomérisation entraîne une diminution des $DO_{//}$ par rapport aux $DO_{\perp}$ puisque les molécules se placent préférentiellement dans le plan perpendiculaire à la direction d'excitation. L'équilibre entre excitation et chemins de relaxation est obtenu après 10 min de pompage optique à 20 mW/cm^2 [76]. Après arrêt de la pompe, l'état *cis* relaxe thermiquement vers l'état *trans* (les DO totales à 360 nm et 463 nm retrouvent leurs valeurs initiales) mais l'ordre anisotrope induit subsiste. En effet on observe une différence notable entre les $DO_{//}$ et $DO_{\perp}$ à 463 nm . L'anisotropie finale n'est toutefois pas aussi élevée qu'avant arrêt de la pompe à cause de la diffusion brownienne détruisant l'ordre photoinduit. De plus le retour thermique *cis* $\rightarrow$ *trans* amplifie cette perte d'anisotropie en facilitant la rotation des chromophores. Ce n'est pas le cas quand le groupement photoisomérisable présente une double liaison $C=C$ de par la longue durée de vie de l'état *cis* [77].

Au premier ordre [78], cette distribution finale $f(\Omega)$ peut s'écrire comme [57] :

$$f(\Omega) = \frac{1 - \Phi P_{abs}^{1ph}(\Omega)}{\int (1 - \Phi P_{abs}^{1ph}(\Omega) d\Omega)}, \quad (2.1)$$

où Φ est un rendement du processus de réorientation intégré sur la durée de l'expérience. L'expression (2.1) signifie que les molécules ont relaxé dans les directions orthogonales à l'excitation comme l'aspect compensatoire du processus le laisse présager. Le dénominateur est introduit pour normaliser la distribution induite. L'équation (2.1) sous-entend donc qu'il n'y a pas blanchiment des molécules. Ce phénomène courant des matériaux organiques correspond souvent à la réaction de l'état excité avec l'oxygène triplet qui se lie de façon covalente aux électrons π de la molécule. La délocalisation de ces électrons est alors réduite et le spectre d'absorption de la molécule est déplacé vers le bleu (en pratique dans l'ultra-violet pour une molécule initialement colorée). Le blanchiment peut également correspondre à l'apparition de dimères moléculaires possédant un spectre d'absorption différent du monomère... Une molécule blanchie reste donc non-linéaire avec des susceptibilités fortement réduites (perte de résonnance) et ne fluoresce plus. Par la suite, dans le cadre d'excitations d'ordre plus élevées (à n photons), les fortes énergies incidentes employées nous obligerons à inclure le blanchiment photoinduit dans la description de la fonction de distribution. Pour visualiser le processus de réorientation dans un cas simple, considérons à présent une molécule unidimensionnelle subissant une excitation linéairement polarisée (comme dans la figure 2.5). Une molécule unidimensionnelle possède un axe de libre rotation $\mathbf{z}$ et est donc de symétrie $C_{\infty v}$. Si, à la fréquence d'excitation, le chromophore se polarise dans une direction privilégiée, il est en général supposé unidimensionnel. C'est le cas des molécules de la figure 2.1 (dites bâtonnets) où les transferts de charges photo-induits dans le spectre visible ont lieu préférentiellement des groupements donneurs d'électrons (amino) vers les groupements attracteurs (respectivement cyano et nitro). Les tenseurs susceptibilité ne possèdent alors qu'une seule composante cartésienne selon $\mathbf{z}$. Le champ incident est supposé polarisé selon une direction $\mathbf{X}$ du repère macroscopique et les directions des axes moléculaires $\mathbf{z}$ peuvent être représentées par l'unique angle $\varphi = (\mathbf{X}, \mathbf{z})$. La photosélection est alors donnée par $Im(\alpha(-\omega, \omega))(\Omega) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*}) = Im(\alpha_{zz})|\mathbf{E}^\omega|^2 \cos^2(\varphi)$ (équation (A.8)) et présente donc une symétrie de rotation cylindrique autour de $\mathbf{X}$. La figure 2.8 présente les fonctions de distribution orientationnelles des chromophores avant et après orientation pour $Im(\alpha_{zz})|\mathbf{E}^\omega|^2 \Phi = 0.3$ ainsi que la représentation tridimensionnelle de la photoexcitation.

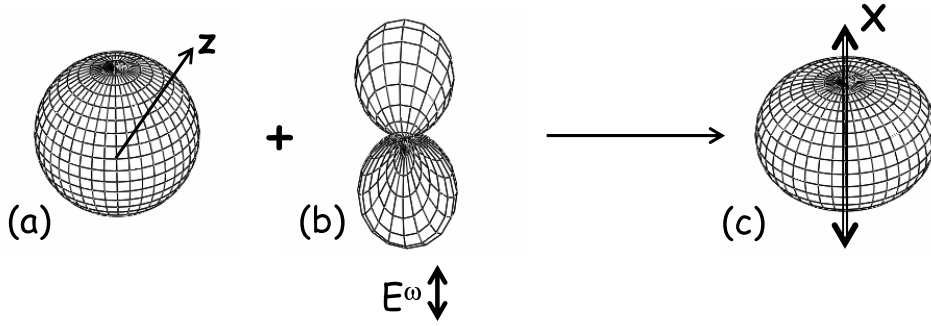


FIG. 2.8 – Fonctions de distributions de molécules bâtonnets avant (a) et après (c) une excitation monochromatique polarisée selon X (b : représentation angulaire de la probabilité d'excitation).

Cette technique holographique d'orientation moléculaire permet de faire varier localement la biréfringence du matériau [74, 24]. La symétrie de la distribution induite dépend de la symétrie de la molécule (au travers du tenseur $\alpha(-\omega, \omega)$) et de la polarisation des champs excitateurs. Cet effet a été utilisé par exemple pour photoinduire dans des matrices cristaux liquides des hologrammes bidimensionnels visibles entre polariseurs croisés [79]. De plus, ces matériaux photoinduits peuvent être utilisés comme des lames d'ondes modulées spatialement ("SLM" -spatial light modulators- codés en polarisation). Par exemple, en faisant interférer deux faisceaux de polarisations orthogonales, il est possible d'induire des réseaux diffractants permettant de convertir différemment la polarisation d'un champ incident selon l'ordre de diffraction choisi, c'est à dire des réseaux codés en polarisation [25].

2.1.2 Généralisation à des processus d'absorption d'ordres supérieurs

Le phénomène d'orientation moléculaire photoinduite présenté au paragraphe précédent peut-être généralisé à des processus d'absorption d'ordre supérieur. Pour des systèmes non-centrosymétriques (molécules ne présentant pas de centre d'inversion), l'état excité peut être le même quel que soit le nombre de photons absorbés. Dans le cas d'une molécule centrosymétrique, l'état excité après absorption d'un nombre pair de photons ne peut être le même que l'état atteint après l'absorption d'un nombre impair de photons (voir paragraphe A.3). Toutefois, nous considérons que dans tous les cas, l'état excité peut relaxer vers la forme *cis* pour permettre d'induire optiquement des cycles de photoisomérisation.

Nous développons tout d'abord le cas d'une excitation à n photons puis nous étudierons les phénomènes d'interférence entre deux excitations résonnantes distinctes. Après une excitation résonnante à n photons, la fonction de distribution finale prend une forme équivalente à l'équation (2.1) mais avec une photosélection donnée par :

$$P_{abs}^{nph}(\Omega) = Im(\sigma^{(2n-1)}(-\omega, \dots, -\omega, \omega, \dots, \omega))(\Omega) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \dots \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \dots \otimes \mathbf{E}^{\omega*}), \quad (2.2)$$

où $\sigma^{(2n-1)}$ est la susceptibilité d'absorption de n photon et où le champ incident et son complexe conjugué interviennent n fois chacun. En toute rigueur, il faut inclure ici le photo-blanchiment des chromophores qui sera introduit au cours du prochain paragraphe. En utilisant le formalisme sphérique introduit au paragraphe 1.2 et en exprimant le tenseur moléculaire dans le repère macroscopique :

$$P_{abs}^{nph}(\Omega) = \sum_{m'm, J \leq 2n} Im(\sigma^{(2n-1)})_{m'}^J E^{(2n-1)}_{m}^{J*} D_{m'm}^J(\Omega), \quad (2.3)$$

où $E^{(2n-1)} = \mathbf{E}^\omega \otimes \dots \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \dots \otimes \mathbf{E}^{\omega*}$ est un tenseur d'écriture de rang $2n$. Cette expression montre qu'en augmentant l'ordre du phénomène d'absorption induisant la réorientation moléculaire, on accroît parallèlement le rang des tenseurs moléculaires et champs impliqués dans le processus. Par conséquent la variété de symétries accessibles pour ces tenseurs est plus importante et les distributions photoinduites possèdent un plus grand nombre de composantes sphériques. Cette idée avait été introduite à la fin du premier chapitre puisque les processus qui gouvernent la photo-excitation anisotrope dans ces processus d'orientation moléculaire sont les mêmes que ceux à l'origine de la réponse optique du milieu. D'où l'intérêt d'utiliser un formalisme sphérique identique dans ces étapes d'"écriture" et de "lecture" de distribution moléculaires orientationnelles. La richesse de ces distributions induites avec n grand a un intérêt pour une plus grande diversité de codage d'information comme il sera discuté au cours du chapitre 6. Pour que cette richesse d'information soit "lisible", il faut cependant une technique de sonde d'ordre adapté, c'est à dire d'ordre au moins égal au processus d'écriture.

L'autre intérêt majeur des excitations multiphotoniques dans le cadre du stockage d'information sous forme optique est lié à la taille des domaines orientés. En holographie linéaire il est possible de moduler spatialement l'excitation en étant limité par la limite de diffraction dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation. Dans ce cas la probabilité d'excitation croît linéairement avec l'intensité du champ incident et dans la direction de propagation de la lumière, la totalité du matériau est excitée. La figure 2.9 montre l'émission de fluorescence d'une solution de fluoro-

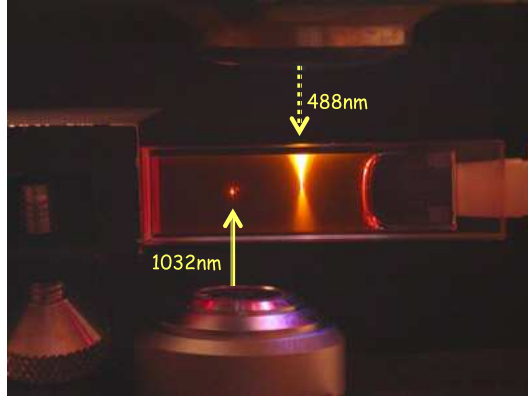


FIG. 2.9 – Solution de fluorophores excités à un et deux photons (référence : [http ://www.umr6510.univ-rennes1.fr/siteBlanchard/epmsite/index.htm](http://www.umr6510.univ-rennes1.fr/siteBlanchard/epmsite/index.htm)).

phores synthétisés dans l'équipe de Mireille Blanchard-Desce (université de Rennes I). À droite de l'image, le système est excité à un photon à 488nm par le haut. On observe une émission de fluorescence sur la totalité du chemin de propagation de la lumière dans la cuve. Par contre à gauche le système est excité à 1032nm. L'absorption est alors à deux photons (sensible à l'intensité incidente au carré) et on observe de la fluorescence uniquement au point focal, là où l'excitation est la plus efficace. Dans le plan de l'échantillon, la taille de la zone excitée n'est pas plus faible. En effet les calculs montrent que la limite de diffraction pour une excitation à deux photons dans l'infrarouge est équivalente à celle d'une excitation à un photon de fréquence double. Le volume d'excitation est donc grandement diminué grâce à une meilleure résolution dans la direction de propagation. Une excitation à deux photons (et plus) permet donc une photosélection modulée spatialement dans les trois dimensions. Appliqué à des milieux photoisomérisables, ce phénomène ouvre la voie à un stockage optique 3D de l'information qui sera discuté dans le chapitre 6 [80, 81].

Dans le cas d'une molécule bâtonnet subissant une excitation résonnante à 2 photons et polarisée selon $\mathbf{X}$, la probabilité d'absorption varie d'après l'équation (2.2) comme $Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega))(\Omega) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*}) = Im(\gamma_{zzzz})|\mathbf{E}^\omega|^4 \cos^4(\varphi)$. En utilisant l'équation (2.1) dans le cas d'une excitation à deux photons, nous représentons les fonctions de distribution initiales et finales sur la figure 2.10 pour $Im(\gamma_{zzzz})|\mathbf{E}^\omega|^4 \Phi = 0.3$ ainsi que la photoexcitation à deux photons. Φ est ici le rendement du processus de réorientation moléculaire induit à deux photons, intégré sur la durée de l'expérience.

Les figures 2.8 et 2.10 présentent des fonctions de distributions moléculaires possédant un centre de symétrie. Ceci découle des tenseurs moléculaires mis en jeu dans

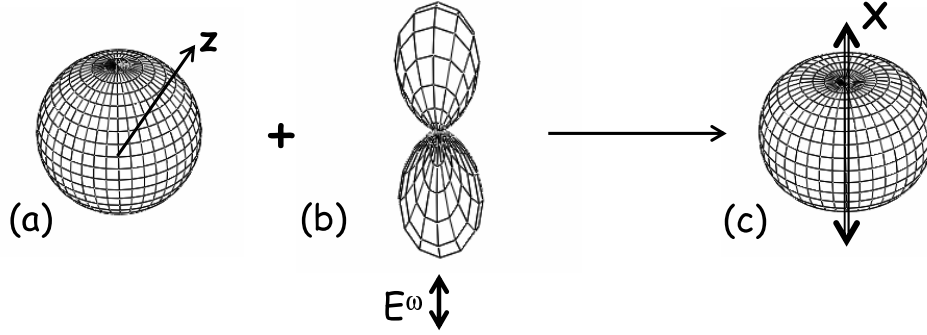


FIG. 2.10 – Fonctions de distributions de molécules bâtonnets avant (a) et après (c) une excitation monochromatique polarisée selon $\mathbf{X}$ résonnante à deux photons (b : représentation angulaire de la probabilité d'excitation).

la photosélection. En effet les processus d'absorption font intervenir des tenseurs centrosymétriques $\sigma^{(2n-1)}$ présentant des composantes sphériques paires quand les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont respectées [44]. Pour briser la centrosymétrie inhérente aux milieux amorphes par une technique d'holographie optique et donc induire des symétries moléculaires plus riches (J impairs), il faut faire intervenir des termes impairs dans le processus d'absorption. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

2.2 Interférences de chemins d'excitations

Les processus d'absorption font intervenir un nombre donné de champs électromagnétiques dont la somme des fréquences est nulle. Si l'excitation est monochromatique, l'équation (2.2) montre que ce nombre est pair et que le tenseur moléculaire auquel le champ incident est couplé est de rang pair. Un processus d'absorption impair doit donc faire intervenir plusieurs champs incidents de longueurs d'ondes différentes. R. J. Glauber explique dans la référence [82] que deux excitations de m et n photons quelconques peuvent interférer dans un milieu absorbant si certaines conditions d'énergie et de phase sont respectées. La fonction de corrélation des deux absorptions (notée $G^{(n,m)}$ dans [82]) est non-nulle si les fréquences des $n + m$ photons respectent :

$$\sum_{i=1}^n \omega_i - \sum_{j=1}^m \omega_j = 0 \quad (2.4)$$

et si les phases des différents modes d'excitation sont corrélées. Cette interférence est à l'origine d'une contribution supplémentaire à la probabilité d'absorption qui, comme

nous allons le voir au cours de ce paragraphe, possède des propriétés tensorielles particulières.

2.2.1 Historique introductive

L'application d'un tel scénario d'excitation croisée aux systèmes photoisomérisables est issue de recherches visant à induire des non-linéarités quadratiques dans des matériaux amorphes. En effet en 1986, Österberg et Margulis observent une génération de second harmonique dans une fibre de silice avec un rendement d'environ 5% [83]. En 1987, Stolen et Tom proposent un modèle pour expliquer cette observation où la non-linéarité quadratique $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ a pour origine une susceptibilité cubique $\chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0)$ faisant interagir le champ incident $\mathbf{E}^\omega$ et un champ statique $\mathbf{E}^0$ [84]. Ce champ est issu lui-même de l'interaction entre le champ incident et l'harmonique produit avec : $\mathbf{E}^0 \propto \chi^{(3)}(0, \omega, \omega, -2\omega) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{2\omega*})$. Par conséquent l'apparition d'une onde harmonique à 2ω , même très faible, est à l'origine d'un $\chi^{(2)}$ dans le matériau qui va permettre une génération de second harmonique plus efficace. Toutefois la faiblesse de l'onde harmonique initiale (la silice est un matériau centrosymétrique) explique que ce processus soit très lent (l'expérience permettant d'observer le rendement de 5% prend plusieurs heures). Pour optimiser le processus, Stolen et Tom proposent d'irradier la fibre avec des champs oscillants à ω et à 2ω pour produire efficacement le champ statique. La génération de second harmonique dans la fibre est alors visible au bout de quelques minutes. Ce processus de mélange à six ondes (deux photons à ω et un photon à 2ω absorbés, 2 photons à ω émis pour induire une polarisation oscillant à 2ω) avait été prédis par M. Ducloy en 1985 [85] ainsi que ses applications potentielles dans le traitement optique de l'information.

En 1991, Baranova et Zel'dovich mettent en exergue l'importance d'une moyenne temporelle cubique non-nulle du champ incident provenant du terme $\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{2\omega*}$ qui fait intervenir un coefficient d'interférence $\cos((\mathbf{k}_{2\omega} - 2\mathbf{k}_\omega) \cdot \mathbf{Z})$ où $\mathbf{k}_\omega$ et $\mathbf{k}_{2\omega}$ sont les vecteurs d'onde des champs fondamental et harmonique et $\mathbf{Z}$ est le parcours de propagation des champs dans le matériau [86]. Ce coefficient correspond à l'accord de phase du matériau donné dans l'équation 1.34. Par conséquent, utilisée dans un matériau photoisomérisable, une excitation de la forme $\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{2\omega*}$ va pouvoir induire une non-linéarité quadratique avec une période permettant de compenser l'accord de phase car la distribution de chromophores possède une fonction $g(\mathbf{r})$ adaptée (quasi-accord de phase introduit au paragraphe 1.2).

L'induction d'une non-linéarité quadratique dans un milieu moléculaire a été observée

expérimentalement par F. Charra et *al* en 1992 en utilisant la molécule de DEANS (équivalent stilbène du DR1 donné figure 2.1) en solution [16]. L'obtention d'un ordre non-centrosymétrique stationnaire a ensuite été démontrée avec la molécule photoisomérisable de DR1 incorporée dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [17]. Il a été prouvé que l'orientation ne provenait pas d'un champ statique comme dans le cas de la silice mais d'une composante du processus d'absorption faisant intervenir la combinaison tensorielle de champs $\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{2\omega^*}$ couplée à la susceptibilité quadratique de la molécule (non-nulle car le DR1 ne présente pas de centre d'inversion) [16, 87]. Ce processus est un cas particulier des interférences de chemins d'excitation à 1 et n photons décrits dans le paragraphe suivant.

2.2.2 Absorption croisée de 1 et n photons

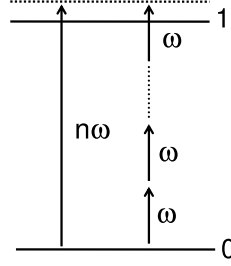


FIG. 2.11 – Système résonnant à $n\omega$ subissant une excitation à un et n photons.

Dans cette partie, nous allons exprimer la probabilité de transition entre deux états électroniques sous excitation multiple. Ce modèle fait appel à un calcul semi-classique développé dans le cas d'une excitation croisée à un et deux photons dans les références [87, 56]. Un système uniquement résonnant à la fréquence $n\omega$ est soumis à deux champs incidents $\mathbf{E}^\omega$ et $\mathbf{E}^{n\omega}$ comme indiqué figure 2.11. Pour calculer la probabilité d'absorption entre l'état $|0\rangle$ et l'état $|1\rangle$, nous allons utiliser un formalisme différent de celui présenté au paragraphe 1.1. En effet, quand on ne s'intéresse pas au devenir de l'état excité, il est plus aisé de décrire la molécule par les fonctions d'onde de ses différents états électroniques. Cependant, la description statistique du système est perdue, ce qui va entraîner une erreur au niveau des expressions des tenseurs considérés. En particulier on ne mettra pas en évidence que l'absorption dépend de la partie imaginaire des susceptibilités moléculaires, erreur que le modèle développé au cours du premier chapitre et de l'annexe A nous permettra de corriger. Les expressions obtenues rendent néanmoins parfaitement compte de la symétrie des tenseurs considérés et donc des processus étudiés.

Un traitement perturbatif par rapport aux champs incidents est à nouveau considéré. Soit $|\psi(t)\rangle$ la fonction d'onde décrivant la molécule et $|\psi^{(k)}(t)\rangle$ sa composante correspondant au calcul perturbatif effectué à l'ordre k . On définit le taux de transition vers l'état $|1\rangle$ à l'ordre k par $\tau_{01}^{(k)}(t) = \langle \psi^{(k)}(t) | 1 \rangle$ et la probabilité d'absorption entre $|0\rangle$ et l'état $|1\rangle$ est alors donnée par : $P_{0 \rightarrow 1} = \langle |\sum_k \tau_{01}^{(k)}(t)|^2 \rangle_t$. Le calcul de ces taux de transitions est donné dans l'annexe B. En prenant en compte la résonnance optique du système à la fréquence $n\omega$, seuls deux composantes du taux de transition sont à prendre en compte correspondant aux excitation à un et à n photons. L'excitation à un photon est déduite du calcul perturbatif à l'ordre 1 avec :

$$\tau_{01}^{(1)}(t) = \frac{1}{2\hbar} \frac{(\mu_{01} \cdot \mathbf{E}^{n\omega})}{(\omega_{10} - n\omega)} e^{i(\omega_{10} - n\omega)t} \quad (2.5)$$

L'excitation à n photons correspond à une composante de $\tau_{01}^{(n)}(t)$ qui concerne l'interaction entre la molécule et n photons à la fréquence ω :

$$\tau_{01}^{n \times \omega}(t) = \frac{e^{i(\omega_{10} - n\omega)t}}{(2\hbar)^n} \sum_{j_1 \dots j_{n-1}} \frac{(\mu_{0,j_1} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{j_1} - \omega)} \dots \frac{(\mu_{j_{n-1},j_n} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{j_n} - n\omega)} \dots \frac{(\mu_{j_{n-1},1} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{10} - n\omega)}, \quad (2.6)$$

où les états $|j_1\rangle, \dots, |j_N\rangle, \dots, |j_{n-1}\rangle$ sont des états intermédiaires nécessaires pour atteindre $|1\rangle$ après n perturbations du champ incident. La somme $\sum_{j_1 \dots j_{n-1}}$ correspond à une somme sur tous les états intermédiaires possibles. Pour un système à deux niveaux, ces états ne peuvent être que $|0\rangle$ et $|1\rangle$. ω_j est la fréquence de résonnance des états $|j\rangle$. La probabilité d'absorption entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} P_{0 \rightarrow 1} &= \langle |\tau_{01}^{(1)}(t) + \tau_{01}^{n \times \omega}(t)|^2 \rangle_t \\ &= \langle |\tau_{01}^{(1)}(t)|^2 \rangle_t + \langle |\tau_{01}^{n \times \omega}(t)|^2 \rangle_t + (\langle \tau_{01}^{(1)}(t) \tau_{01}^{n \times \omega}(t)^* \rangle_t + c.c.) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'absorption à un photon $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}$ et à l'absorption à n photons $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$ tandis que la troisième composante de l'absorption représente l'interférence entre les deux chemins d'excitation $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega, \omega}$ avec :

$$\begin{aligned} P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}(\Omega) &= \alpha_{abs} \bullet \langle \mathbf{E}^{n\omega} \otimes \mathbf{E}^{n\omega*} \rangle_t = \alpha_{abs} \bullet E^{(1)} \\ P_{0 \rightarrow 1}^\omega(\Omega) &= \sigma_{abs}^{(2n-1)} \bullet \langle \tilde{\mathbf{E}}_n^\omega \otimes \tilde{\mathbf{E}}_n^{\omega*} \rangle_t = \sigma_{abs}^{(2n-1)} \bullet E^{(3)} \\ P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega, \omega}(\Omega) &= \sigma_{abs}^{(n)} \bullet \langle \mathbf{E}^{n\omega} \otimes \tilde{\mathbf{E}}_n^{\omega*} \rangle_t + c.c. = \sigma_{abs}^{(n)} \bullet E^{(2)} \cos(\Delta k Z + \Delta \Psi) \end{aligned} \quad (2.8)$$

$\tilde{\mathbf{E}}_n^\omega$ est un tenseur de rang n défini par : $\tilde{\mathbf{E}}_n^\omega = \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \dots \otimes \mathbf{E}^\omega$ où le produit $\otimes$ intervient $n - 1$ fois. α_{abs} , $\sigma_{abs}^{(2n-1)}$ et $\sigma_{abs}^{(n)}$ sont des tenseurs moléculaires d'écriture de rangs 2, $2n$ et $n+1$ dont la définition quantique est donnée dans l'Appendice B.

Notez que ces tenseurs sont reliés aux parties imaginaires des susceptibilités moléculaires d'ordre 1, $2n - 1$ et n introduits dans le chapitre 1. $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ et $E^{(3)}$ sont des tenseurs de rang 2, $n+1$ et $2n$ qui impliquent les champs incidents et nommés tenseurs champs d'"écriture" pour les distinguer des tenseurs champs de "lecture" introduits dans le chapitre 1. Le dernier terme de la probabilité d'absorption présente des différences majeures par rapport aux deux autres puisqu'il prend en compte les deux champs électromagnétiques à ω et $n\omega$. En particulier il fait intervenir un facteur d'interférence introduit au paragraphe précédent $\cos(\Delta k Z + \Delta \Psi)$ où Δk et $\Delta \Psi$ sont les désaccords propagatifs et de phase des deux champs dans le matériaux d'épaisseur Z . Pour des champs co-propagatifs, $\Delta k = nk^\omega - k^\omega$ et $\Delta \Psi = n\Psi^\omega - \Psi^\omega$. En faisant varier ce deuxième terme par un contrôle de phase externe (cellule de Pockels [53] ou simplement une lame de phase en verre [87, 29]), il est donc possible de changer le signe ou d'annuler l'interférence entre les deux chemins d'absorption.

2.2.3 Vers une généralisation à n et p photons ?

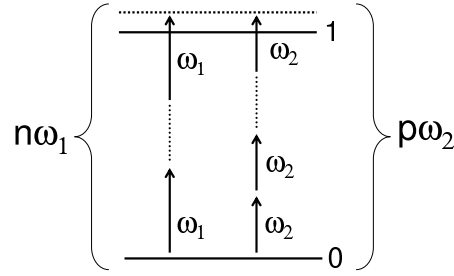


FIG. 2.12 – Système subissant une excitation à n et p photons.

Comme l'a expliqué Glauber [82], il est possible de faire interférer tous chemins d'excitation de n photons à ω_1 et p photons à ω_2 satisfaisant à $n\omega_1 = p\omega_2$ (voir figure 2.12). Toutefois la simplification effectuée au paragraphe précédent permettant de limiter le taux de transition à deux composantes correspondant à l'excitation à un et n photons n'est plus valable ici. En effet avec des valeurs de n et p quelconques, il peut exister des combinaisons (q, r) tel que $q\omega_1 + r\omega_2 = n\omega_1$ soit résonnant pour la transition $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$. Ceci est explicité dans la figure 2.13 pour $n=2$ et $p=4$ où une excitation combinant un photon 2ω et deux photons ω est d'une probabilité équivalente aux excitations à 2 et 4 photons. Dans ce cas il y a 3 composantes dans le taux de transitions et donc 6 composantes non-négligeables de la probabilité d'absorption (au lieu de 3) possédant chacune une symétrie tensorielle distincte. Par contre s'il n'y a pas de combinaison possible de photons à ω_1 et à ω_2 pour obtenir la résonnance optique,

le formalisme du paragraphe précédent peut être généralisé avec trois composantes de la probabilité d'absorption données par :

$$\begin{aligned}
 P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_1}(\Omega) &= \sigma_{abs}^{(2n-1)} \bullet \langle \tilde{\mathbf{E}}_n^{\omega_1} \otimes \tilde{\mathbf{E}}_n^{\omega_1*} \rangle_t = \sigma_{abs}^{(2n-1)} \bullet E^{(1)} \\
 P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_2}(\Omega) &= \sigma_{abs}^{(2p-1)} \bullet \langle \tilde{\mathbf{E}}_p^{\omega_2} \otimes \tilde{\mathbf{E}}_p^{\omega_2*} \rangle_t = \sigma_{abs}^{(2p-1)} \bullet E^{(3)} \\
 P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_1, \omega_2}(\Omega) &= \sigma_{abs}^{(n+p-1)} \bullet \langle \tilde{\mathbf{E}}_n^{\omega_1} \otimes \tilde{\mathbf{E}}_p^{\omega_2*} \rangle_t + c.c. = \sigma_{abs}^{(n+p-1)} \bullet E^{(2)} \cos(\Delta k Z + \Delta \Psi)
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

avec des notations similaires à l'équation (2.8).

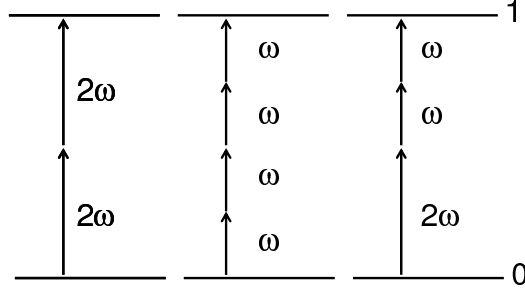


FIG. 2.13 – Excitation croisée à 2 et 4 photons : combinaisons résonnantes possibles.

2.3 Fonction de distribution photoinduite et susceptibilités macroscopiques associées

Le paragraphe précédent nous a permis de mettre en évidence la forme tensorielle de la probabilité d'absorption croisée à un et n photons. La fonction de distribution finale pour un système photoisomérisable va être évaluée en utilisant le formalisme sphérique. Nous pourrions alors présenter quelles expériences doivent être menées pour sonder cette distribution pour n fixé.

2.3.1 Fonction de distribution induite par une excitation à un et n photons

En présence des trois composantes de la probabilité d'absorption présentées ci-dessus, la distribution finale d'un système photoisomérisable est évaluée de manière équivalente à l'équation (2.1). Les fortes intensités incidentes nécessaires à l'excitation multiphotonique requièrent l'introduction d'un taux de photoblanchiment des chromophores (noté D). En toute rigueur, comme expliqué dans le cas d'une excitation à 1 photon, il faudrait utiliser une description dépendante du temps de la fonction de

distribution. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 5 mais au premier ordre [78], la distribution asymptotique photoinduite s'écrit :

$$f(\Omega) = \frac{1 - \sum_i \Phi_i P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_i}(\Omega)}{\int (1 - \sum_i \Phi_i P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_i}(\Omega) d\Omega)} - D \sum_i \Phi_i P_{0 \rightarrow 1}^{\omega_i}(\Omega), \quad (2.10)$$

où les coefficients Φ_i sont les rendements de réorientation moléculaires des trois composantes de la probabilité d'absorption intégrés sur la durée de l'expérience. L'intégration de cette expression de $f(\Omega)$ fait apparaître une diminution globale du nombre de molécules due à la présence de D . En réalité les molécules blanchies dont le spectre d'absorption s'est déplacé hors des longueurs d'ondes visibles sont présentes mais transparentes vis-à-vis des phénomènes optiques mis en jeu expérimentalement. Le coefficient de normalisation apparaissant dans cette équation est noté Λ dans toute la suite.

L'équation (2.10) présuppose deux hypothèses vis-à-vis du blanchiment photoinduit. Tout d'abord en présence de photodestruction, la fonction de distribution stationnaire obtenue pour une durée infinie de l'excitation est la disparition totale des chromophores soit $N=0$. Par conséquent cette expression est obtenue après une durée finie d'orientation. Cette durée est le temps nécessaire en absence de blanchiment pour atteindre l'état stationnaire décrit dans l'équation (2.1) après équilibre entre l'excitation et les différents chemins de relaxation du système moléculaire. De plus l'équation (2.10) suppose que les molécules réagissent avec l'oxygène uniquement depuis l'état excité atteint après excitation à $n\omega$. Par conséquent, photoexcitation et photodestruction ont la même dépendance angulaire. Ces points seront discutés dans le chapitre 5 qui présente un modèle dynamique simplifié de l'orientation moléculaire induite par une excitation croisée à un et deux photons.

En appliquant le formalisme sphérique irréductible utilisé au cours du chapitre 1, les composantes de la probabilité d'absorption données par l'équation (2.8) deviennent :

$$\begin{aligned} P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}(\Omega) &= \sum_{m, m', J \leq 2} (\alpha_{abs})_{m'}^J E_m^{(1)J*} D_{m'm}^J(\Omega) \\ P_{0 \rightarrow 1}^{\omega}(\Omega) &= \sum_{m, m', J \leq 2n} (\sigma_{abs}^{(2n-1)})_{m'}^J E_m^{(3)J*} D_{m'm}^J(\Omega) \\ P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega, \omega}(\Omega) &= \sum_{m, m', J \leq n+1} (\sigma_{abs}^{(n)})_{m'}^J E_m^{(2)J*} D_{m'm}^J(\Omega) \cos(\Delta kZ + \Delta\Psi) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Les composantes sphériques de la fonction de distribution induite exprimée dans l'équation (2.10) sont alors donnée par :

$$f_{m'm}^J = \frac{1}{\Lambda} \delta_{m'=0} \delta_{m=0} \delta_{J=0} - \left(\frac{1}{\Lambda} + D \right) \left(p_1 (a_{abs})_{m'}^J e^{(1)J*}_m + p_2 (s_{abs}^{(n)})_{m'}^J e^{(2)J*}_m + p_3 (s_{abs}^{(2n-1)})_{m'}^J e^{(3)J*}_m \right) \text{ pour } J \leq 2n, \quad (2.12)$$

où les coefficients $p_1 = \Phi_1 \|\alpha_{abs}\| |\mathbf{E}^{n\omega}|^2$, $p_2 = \Phi_2 \|\sigma_{abs}^{(n)}\| |\mathbf{E}^{n\omega}| |\mathbf{E}^\omega|^n \cos(\Delta kZ + \Delta\Psi)$ et $p_3 = \Phi_3 \|\sigma_{abs}^{(2n-1)}\| |\mathbf{E}^\omega|^{2n}$ sont les efficacités des trois processus d'absorption-réorientation mis en jeu. Ils sont liés par l'intensité des champs incidents avec :

$$p_2^2 = p_1 p_3 \left[\frac{\Phi_2^2}{\Phi_1 \Phi_3} \frac{\|\sigma_{abs}^{(n)}\|^2}{\|\alpha_{abs}\| \|\sigma_{abs}^{(2n-1)}\|} \right] \cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) \quad (2.13)$$

Les tenseurs a_{abs} , $s_{abs}^{(n)}$ et $s_{abs}^{(2n-1)}$ sont les susceptibilités moléculaires d'écritures normalisées de α_{abs} , $\sigma_{abs}^{(n)}$ et $\sigma_{abs}^{(2n-1)}$. De même $e^{(i)}$ est le tenseur champ d'écriture normalisé correspondant à la i^{eme} composante de la probabilité d'absorption. L'utilisation de tenseurs normalisés va nous permettre de raisonner uniquement sur la symétrie des tenseurs intervenant dans l'interaction matière-rayonnement tandis que les discussions sur l'amplitude du processus utiliseront les coefficients p_i . Le facteur de normalisation s'exprime alors comme :

$$\Lambda = 16\pi^2 \left(1 - p_1 (a_{abs})_0^0 e^{(1)0}_0 - p_2 (s_{abs}^{(n)})_0^0 e^{(2)0}_0 - p_3 (s_{abs}^{(2n-1)})_0^0 e^{(3)0}_0 \right) \quad (2.14)$$

Les composantes sphériques des susceptibilités normalisées s'expriment à partir des composantes cartésiennes grâce aux formules de changement de base données dans l'Annexe C. Nous donnons, par exemple, les composantes sphériques des susceptibilités du premier au troisième ordre d'une molécule unidimensionnelle (dirigée selon $\mathbf{z}$) :

$$\begin{aligned} \alpha_0^0 &= \frac{-1}{\sqrt{3}} \alpha_{zzz} & \alpha_0^2 &= \frac{2}{\sqrt{6}} \alpha_{zzz} & \beta_0^1 &= \sqrt{\frac{3}{5}} \beta_{zzz} & \beta_0^3 &= \sqrt{\frac{2}{5}} \beta_{zzz} \\ \gamma_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{5}} \gamma_{zzz} & \gamma_0^2 &= \frac{-2}{\sqrt{7}} \gamma_{zzz} & \gamma_0^4 &= \frac{4}{\sqrt{70}} \gamma_{zzz} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Pour exprimer la susceptibilité macroscopique d'ordre q de l'échantillon orienté, notée $\chi^{(q)}$, il faut moyenner l'hyperpolarisabilité moléculaire associée $\sigma^{(q)}$ sur l'ensemble de la fonction de distribution comme expliqué dans le chapitre 1. Les composantes sphériques de cette susceptibilité sont alors exprimées selon l'équation (1.33) que nous redonnons ici :

$$\chi^{(n)J}_m = \frac{\mathcal{N}}{2J+1} \sum_{m'} \sigma^{(n)J*}_{m'} f_{m'm}^J \quad (2.16)$$

2.3.2 "Filtrage" tensoriel utilisant des polarisations d'excitation circulaires

Le "*filtrage*" tensoriel comme nous le concevons dans ce paragraphe correspond à l'ingénierie d'une composante sphérique unique d'un tenseur susceptibilité macroscopique du matériau orienté. D'après l'équation (2.16), ce "*filtrage*" doit également porter sur les composantes sphériques de la fonction de distribution moléculaire. Il ne s'agit pas d'induire une unique composante dans cette distribution macroscopique, mais qu'une seule de ses composantes intervienne dans la susceptibilité recherchée.

Les expressions des composantes sphériques de la fonction de distribution de l'équation (2.12) montrent que ce "*filtrage*" peut soit intervenir au niveau de la susceptibilité moléculaire, soit au niveau du tenseur champs. Nous montrerons au cours du chapitre 7 que l'ingénierie moléculaire ne permet pas d'obtenir des molécules photoisomérisables ne présentant qu'une composante β^J unique (avec $J = 1$ ou 3). Un "*filtrage*" tensoriel efficace n'est donc envisageable qu'au niveau du tenseur champs, c'est à dire par un contrôle adapté des polarisations des champs d'excitation.

Toutefois l'orientation tout-optique fait intervenir trois composantes dans la probabilité d'excitation du milieu moléculaire. L'intérêt d'utiliser des champs polarisés circulairement est de rendre isotropes les excitations à un et à n photons (respectivement $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}$ et $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$) dans le plan de l'échantillon en gardant le terme d'excitation croisé $\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{2\omega*}$ anisotrope. Nous allons montrer dans les paragraphes suivants que des champs ω et $n\omega$ contra-circulaires permettent de réaliser ce *filtrage* tensoriel et d'induire des symétries contrôlées dans la fonction de distribution des molécules.

Termes d'excitation à un et à n photons

Tant que nous ne prenons pas en compte le terme d'absorption croisée à un et n -photons, le fait que les champs soit co-circulaires ou contra-circulaires n'intervient pas. En effet le tenseur champs $E^{(1)}$ ne dépend que de la polarisation du champ $\mathbf{E}^{n\omega}$ et $E^{(3)}$ ne dépend que de $\mathbf{E}^\omega$. Les calculs suivants sont effectués avec des polarisations circulaires gauches mais les résultats sont identiques avec des polarisations droites. Dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ de l'échantillon, $\mathbf{E}^\omega$ s'exprime comme $\|\mathbf{E}^\omega\|/\sqrt{2}(\mathbf{X} + i\mathbf{Y})$. En utilisant les notations sphériques, la projection de $\mathbf{E}^\omega$ dans le plan s'écrit $\|\mathbf{E}^\omega\| \sin(\theta) e^{i\varphi}$. D'après l'équation (2.8) $E^{(3)}$ s'exprime comme : $E^{(3)}(\theta, \varphi) = \|\mathbf{E}^\omega\|^{2n} \sin^{2n}(\theta)$. De même $E^{(1)}$ va s'écrire : $E^{(1)}(\theta, \varphi) = \|\mathbf{E}^{n\omega}\|^2 \sin^2(\theta)$. Pour développer ces tenseurs champs sur la base des harmoniques sphériques réduits, leur formules générale en coordonnées

sphériques est reprise de la référence [55] :

$$C_m^J(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{(J+m)!(J-m)!} e^{im\varphi} \times \sum_x \frac{(-1)^x (\sin(\theta))^{2x+m} (\cos(\theta))^{J-2x-m}}{2^{2x+m} (m+x)!(J-m-2x)!x!} \quad (2.17)$$

Le tenseur champ de l'absorption à un photon s'écrit alors :

$$E^{(1)}(\theta, \varphi) = \frac{2}{3} \|\mathbf{E}^{n\omega}\|^2 (C_0^0(\theta, \varphi) - C_0^2(\theta, \varphi)) \quad (2.18)$$

Dans le cas du tenseur champs d'absorption à n photons, il est démontré en Annexe C que pour tout valeur de n , $E^{(3)}$ est une combinaison linéaire des harmoniques sphériques réduits $C_0^{2k}(\theta, \varphi)$ pour $0 \leq k \leq n$:

$$E^{(3)}(\theta, \varphi) = \sum_{0 \leq k \leq n} E_0^{(1)2k} C_0^{2k}(\theta, \varphi) \quad (2.19)$$

Par conséquent, si les champs incidents sont polarisés circulairement, les tenseurs champs d'écriture des absorptions à un et n photons ne présentent que des composantes sphériques pour lesquelles $m=0$. Par conséquent, dans le plan de l'échantillon ces tenseurs champs sont isotropes. Ces excitations entraînent donc une réorientation des molécules perpendiculairement au plan de l'échantillon (soit selon $\mathbf{Z}$) et induisent une fonction de distribution en forme de cigare, isotrope dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$.

Pour visualiser ce processus, nous présentons sur la figure 2.14 la distribution moléculaire initiale isotrope et la distribution finale après une excitation à un photon polarisée circulairement de molécules unidimensionnelles d'axes $\mathbf{z}$. Pour cela nous utilisons les composantes sphériques de α_{abs} données dans l'équation (2.15). L'intensité incidente et le rendement quantique de photoisomérisation sont choisis tels que $\Phi_1 \|\mathbf{E}^{n\omega}\|^2 \|\alpha_{abs}\| = 0,6$. Les composantes sphériques de $E^{(1)}$ sont données dans l'Annexe C et les expressions des éléments de matrices de Wigner sont tirées de la référence [55].

D'après les équations (2.18) et (2.19), les susceptibilités moléculaires associées à ces deux termes d'excitation ne présentent donc que des composantes $\chi_0^{(q)2k}$ avec $0 \leq k \leq n$:

$$\begin{aligned} \chi_0^{(q)0} &= N[\sigma_0^{(q)0} - \phi_1(\sigma^{(q)} \bullet \alpha_w)^0 E_0^{(1)0} - \phi_3(\sigma^{(q)} \bullet \sigma_w^{(2n-1)})^0 E_0^{(3)0}] \\ \chi_0^{(q)2k} &= -\frac{N}{4k+1} [\phi_1(\sigma^{(q)} \bullet \alpha_w)^{2k} E_0^{(1)2k} + \phi_3(\sigma^{(q)} \bullet \sigma_w^{(2n-1)})^{2k} E_0^{(3)2k}], \quad k \neq 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

avec $(\sigma^{(q)} \bullet \sigma^{(r)})^J = \sum_{m'} \sigma_{m'}^{(q)J} \sigma_{m'}^{(r)J*}$. Quand les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont remplies, les composantes $\chi_0^{(q)2k}$ sont non-nulles si et seulement si q est impair. Par conséquent ces paramètres d'ordre isotropes dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ n'interviennent que dans des susceptibilités d'ordre impair.

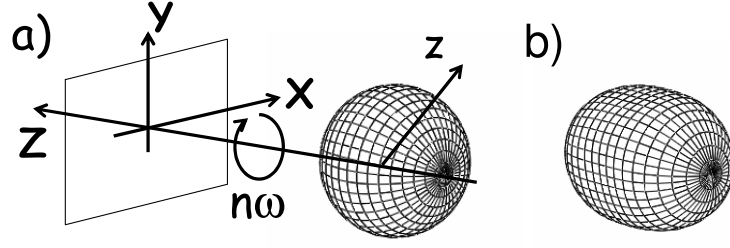


FIG. 2.14 – Distributions tridimensionnelles de molécules unidimensionnelles dans le repère macroscopique avant (a) et après orientation par une excitation à un photon polarisée circulairement avec $\phi_1 \|\mathbf{E}^{n\omega}\|^2 \|\alpha_{abs}\| = 0, 6$ (b).

Terme d'excitation croisé à un et n photons

Dans le cas du terme d'interférence $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega, \omega}$, il faut différencier les cas où les champs d'excitation sont co- et contra-circulaires. Nous considérons dans un premier temps des champs contra-circulaires avec $\mathbf{E}^{n\omega}$ circulaire gauche et $\mathbf{E}^\omega$ circulaire droite. Le cas $\mathbf{E}^{n\omega}$ circulaire droite et $\mathbf{E}^\omega$ circulaire gauche donne des résultats similaires.

Nous utilisons de nouveau les coordonnées sphériques pour exprimer le tenseur champs $E^{(2)}$ selon les harmoniques sphériques réduits et d'après l'équation (2.17) :

$$\begin{aligned} E^{(2)}(\theta, \varphi) &= \|\mathbf{E}^{n\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^n (\sin^{n+1}(\theta) e^{i(n+1)\varphi} + c.c.) \\ &= \|\mathbf{E}^{n\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^n (C_{n+1}^{n+1}(\theta, \varphi) + (-1)^{n+1} C_{-(n+1)}^{n+1}(\theta, \varphi)) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Cette expression implique que l'excitation croisée à un et n photons induit dans le cas de champs contra-circulaire une unique composante sphérique d'ordre $n+1$ des tenseurs susceptibilité $\chi^{(q)}$ pour $q \geq n$ selon :

$$\chi_{n+1}^{(q)n+1} = -\frac{\phi_2 N}{2n+3} (\sigma^{(q)} \bullet \sigma_w^{(n)})^{n+1} E_{n+1}^{(2)n+1} \quad (2.22)$$

Comme les excitations $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}$ et $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$ sont isotropes dans $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$, $\chi_{n+1}^{(q)n+1}$ est donc l'unique composante anisotrope dans le plan de l'échantillon. Cette composante signifie que l'axe $\mathbf{Z}$ de propagation de la lumière est un axe de symétrie C_{n+1} de la distribution induite.

En supposant la symétrie de Kleinman respectée, $\chi_{n+1}^{(q)n+1}$ est non-nul si et seulement si q et n sont de même parité. Si n et q sont pairs, les composantes $\chi_0^{(q)2k}$ sont nulles et par conséquent $\chi^{(q)}$ ne présente qu'une seule composante sphérique. Ce phénomène a été démontré sur une excitation croisée à un et deux photons comme nous allons le rappeler par la suite [27].

Dans le cas de champs co-circulaires (supposés tous les deux gauches mais le résultat est identique pour deux champs de polarisations droites), $E^{(2)}$ s'écrit : $E^{(2)}(\theta, \varphi) = \|\mathbf{E}^{n\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^n (\sin^{n+1}(\theta) e^{i(n-1)\varphi} + c.c.)$. Nous démontrons dans l'Annexe C que dans ce cas $E^{(2)}$ ne présente que deux composantes telles que $m = n - 1$, soit :

$$E^{(2)}(\theta, \varphi) = E^{(2)n-1}_{n-1} C^{n-1}_{n-1}(\theta, \varphi) + E^{(2)n+1}_{n-1} C^{n+1}_{n-1}(\theta, \varphi) + c.c. \quad (2.23)$$

Dans cette configuration de polarisation le tenseur champ n'induit que deux composantes sphériques de toute susceptibilité d'ordre q avec $q \geq n - 2$, $\chi^{(q)n-1}_{n-1}$ et $\chi^{(q)n+1}_{n-1}$, qui sont donc les seules composantes anisotropes dans le plan de l'échantillon. Cette valeur unique de m signifie que la distribution induite présente une symétrie d'ordre $n - 1$ autour de l'axe $\mathbf{Z}$ de propagation de la lumière.

Si l'on suppose la symétrie de Kleinman validée, ces composantes sont non-nulles si q et n sont de même parité. À nouveau, si n et q sont pairs, les composantes $\chi^{(q)2k}_0$ sont nulles et par conséquent $\chi^{(q)n-1}_{n-1}$ et $\chi^{(q)n+1}_{n-1}$ sont les seules composantes sphériques de l'hyperpolarisabilité d'ordre q .

2.3.3 Termes pairs et impairs de la fonction de distribution pour $n=2$

Dans le cas qui nous intéressera le plus souvent au cours de ce manuscrit, n est égal à 2. C'est le cas mis en évidence dans la référence [16], décrit au paragraphe 2.2.1, où l'absorption croisée permet de briser la centrosymétrie inhérente à un milieu amorphe par l'induction d'ordres orientationnels $J = n + 1 = 3$ impairs. L'obtention d'une non-centrosymétrie permet d'induire une non-linéarité quadratique dans le matériau. Les matériaux ONL d'ordre 2 font l'objet de nombreuses applications, en particulier dans le traitement optique de l'information et le contrôle par voie optique de ces propriétés représente donc une technologie intéressante.

Le cas $n = 0$ (correspondant à l'interaction entre les molécules et la combinaison d'une excitation résonnante avec un champ statique) est utilisable pour briser la centrosymétrie du polymère (technique d'orientation électrique photo-assistée décrite dans les références [88, 89, 90]) mais ne présente pas la flexibilité d'une technique d'holographie en champ lointain puisqu'il nécessite l'implantation d'électrodes sur le matériau.

Séparation des paramètres d'ordre pairs et impairs de $f(\Omega)$

Dans le cas $n=2$ sont définies β_{abs} et γ_{abs} les susceptibilités moléculaires d'écriture correspondant au terme d'absorption croisée et à l'absorption à deux photons et b_{abs} et c_{abs} leurs tenseurs normalisés. Il est alors possible de séparer les paramètres d'ordre pairs et impairs dans l'équation (2.12) selon :

$$\begin{aligned} f_{m'm}^J &= \frac{1}{\Lambda} \delta_{m'=0} \delta_{m=0} \delta_{J=0} - \left(\frac{1}{\Lambda} + D \right) \left(p_1 a_{absm'}^J e_m^{(1)J*} + p_3 c_{absm'}^J e_m^{(3)J*} \right) \text{ pour } J = 0, 2, 4 \\ f_{m'm}^J &= - \left(\frac{1}{\Lambda} + D \right) p_2 b_{absm'}^J e_m^{(2)J*} \text{ pour } J = 1, 3, \end{aligned} \quad (2.24)$$

où les tenseurs champs sont donnés ici par $E^{(1)} = (\mathbf{E}^{2\omega*} \otimes \mathbf{E}^{2\omega})$, $E^{(2)} = (\mathbf{E}^{2\omega*} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega)$ et $E^{(3)} = (\mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega)$. La séparation entre J pairs et impairs est permise quand les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont respectées. Comme l'orientation optique est résonnante, cette condition n'est valable exactement que pour des symétries simples où la permutation des indices cartésiens des susceptibilités moléculaires est assurée. Pour une molécule de symétrie quelconque, la discrimination entre J pairs- J impairs est une approximation basée sur l'ordre de grandeur inférieur des termes pseudo-vectoriels qui apparaissent à résonnance par rapport aux termes hors résonnance.

La séparation des paramètres d'ordre pairs et impairs dans l'équation (2.24) permet de mettre en évidence quelles composantes de la probabilité d'absorption vont intervenir dans des processus optiques pairs et impairs. Ainsi comme expliqué dans la littérature [87, 29, 56], le terme d'interférence intervient uniquement dans la génération d'harmoniques pairs, en particulier le second harmonique. Parallèlement, les termes d'absorption à un et deux photons induisent des composantes de $f(\Omega)$ influant sur la génération d'harmoniques impairs et l'émission de fluorescence.

Dans le cas d'une molécule unidimensionnelle dirigée selon $\mathbf{z}$ et de champs incidents linéairement polarisés et parallèles à $\mathbf{X}$, les probabilités d'absorption à un et deux photons sont données par $Im(\alpha_{zz})|\mathbf{E}^{2\omega}|^2 \cos^2(\varphi)$ et $Im(\gamma_{zzzz})|\mathbf{E}^\omega|^4 \cos^4(\varphi)$ avec $\varphi = (\mathbf{z}, \mathbf{X})$. Dans ce cas la composante interférentielle de l'excitation s'exprime en $Im(\beta_{zzz})|\mathbf{E}^\omega|^2 |\mathbf{E}^{2\omega}| \cos(\Delta k Z + \Delta \Psi) \cos^3(\varphi)$ qui est bien une fonction non-centrosymétrique de φ . La fonction de distribution dépend alors uniquement de φ et en l'absence de photoblanchiment ($D=0$) :

$$f(\varphi) = \frac{1}{16\pi^2 \left(1 - \frac{p_1}{3} - \frac{p_3}{5}\right)} \left[1 - p_1 \cos^2(\varphi) - p_2 \cos^3(\varphi) - p_3 \cos^4(\varphi) \right] \quad (2.25)$$

Le coefficient de normalisation a été calculé à partir des décompositions sphériques de l'Annexe C. En utilisant les mêmes efficacités des processus d'excitation-réorientation

pour les absorption à un et deux photons que dans le paragraphe 2.1 (à savoir $p_1 = p_3 = 0, 3$) et avec pour la troisième composante $p_2 = 0, 5$, la fonction de distribution finale est donnée dans la figure 2.15-a. L'efficacité de la composante interférentielle du processus a été volontairement choisie plus grande que les deux autres composantes pour rendre plus visible la non-centrosymétrie de la distribution orientationnelle photo-induite. Toutefois, comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 5, la composante interférentielle est toujours moins efficace que les deux autres [57]. Les figures 2.15-b et 2.15-c correspondent aux parties paires et impaires de la fonction de distribution : la partie paire est anisotrope dans la plan perpendiculaire à l'excitation et la partie impaire est dirigée selon la direction d'excitation. Le sens dans lequel la partie non-centrosymétrique de $f(\Omega)$ est dirigée est lié au signe de $\cos(\Delta k Z + \Delta \Psi)$ et donc de p_2 .

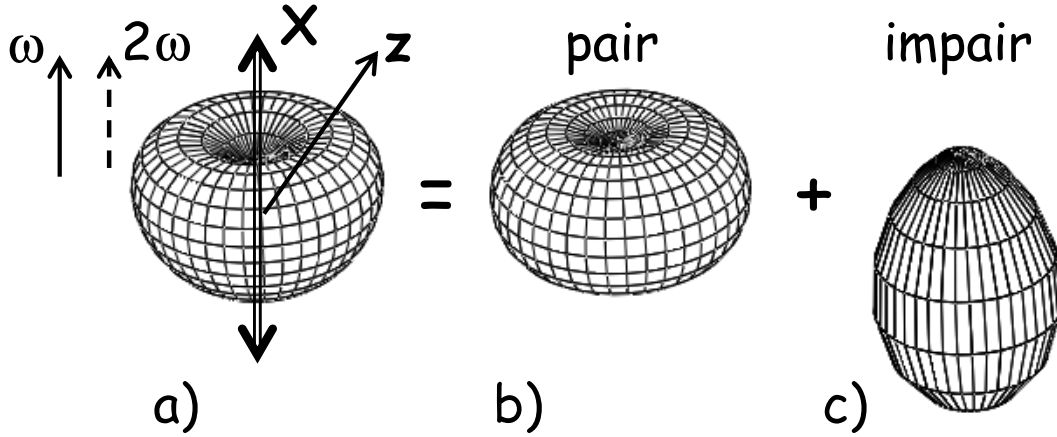


FIG. 2.15 – Fonction de distribution de molécules bâtonnets après orientation tout-optique avec des champs polarisés selon X (a) : parties paire (b) et impaire (c) de cette fonction.

Fonctions de distribution dans le cas de champs polarisés circulairement

Comme expliqué ci-dessus, l'utilisation d'une excitation croisée à un et deux photons utilisant deux champs contra-circulaires a permis de démontrer qu'il est possible de n'induire qu'une seule composante de la susceptibilité quadratique du matériau. Nous allons ici visualiser les fonctions de distributions induites par des champs co- et contra-circulaires pour comprendre l'effet de ce "filtrage" sur $f(\Omega)$.

Les composantes des tenseurs champs $E^{(i)}$ sont évaluées pour des champs co- et contra-circulaires dans l'Annexe C. L'expression générale des éléments de matrice de

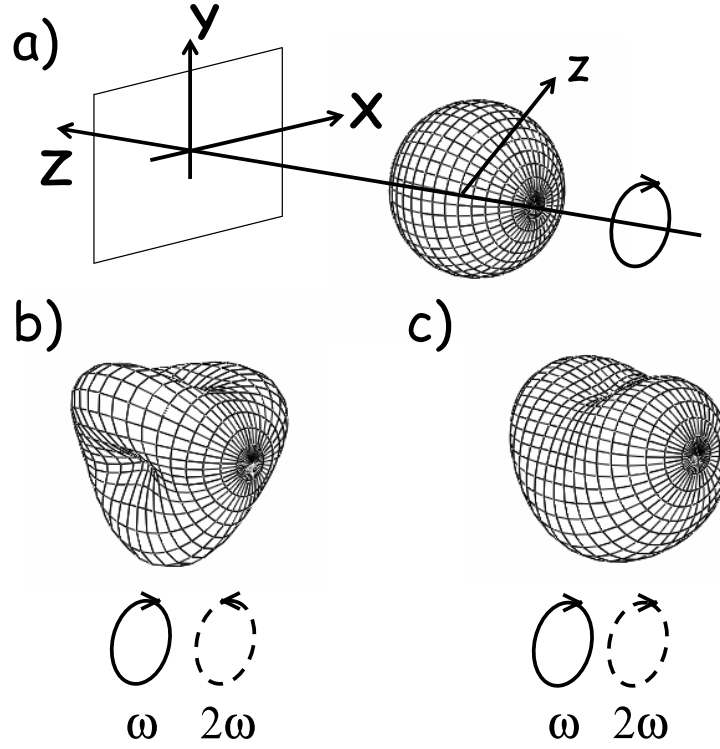


FIG. 2.16 – Distributions tridimensionnelles de molécules unidimensionnelles dans le repère macroscopique avant (a) et après orientation par une excitation croisée à un et deux photons avec des champs contra- (b) et co-circulaires (c) pour $p_1 = p_3 = 0, 4$ et $p_2 = 0, 5$.

Wigner est tirée de la référence [55] :

$$D_{m'm}^J(\theta, \varphi, \psi) = \sqrt{(J+m')!(J-m')!(J+m)!(J-m)!} e^{-im\varphi} e^{-im'\psi} \quad (2.26)$$

$$\times \sum_x \frac{(-1)^x (\sin(\theta/2))^{2x+m-m'} (\cos(\theta/2))^{2J+m'-2x-m}}{(m+x-m')!(J-m'-x)!(J-m-x)!x!}$$

À partir des équations (2.24), (2.15) et (2.26), nous représentons sur la figure 2.16 les fonctions de distribution avant et après des excitation co- et contra-circulaires avec $p_1 = p_3 = 0, 4$ et $p_2 = 0, 5$.

La figure 2.16-b présente une distribution possédant une symétrie d'ordre 3 selon **Z**. En effet, les termes d'excitation à un et à n photons, $P_{0 \rightarrow 1}^{2\omega}$ et $P_{0 \rightarrow 1}^{\omega}$, impliquent une symétrie $D_{\infty h}$ selon **Z** car les composantes sphériques de la distribution induites sont telles que $m = 0$. Par contre l'unique composante anisotrope des susceptibilités non-linéaires macroscopiques $\chi_3^{(q)}$ correspond à $m = n + 1 = 3$ soit à un axe C_3 selon **Z**. La symétrie de la distribution est donc réduite au groupe D_{3h} .

2.3.4 Cas $n=3$

Dans ce paragraphe, nous allons présenter le cas où $n=3$ pour comparer un cas n impair au cas n pair étudié précédemment. Si n est impair alors les tenseurs champs $E^{(i)}$ ne font intervenir que des tenseurs de rang pair. Par conséquent la fonction de distribution induite par une excitation croisée à un et trois photons conserve la centrosymétrie de la distribution des chromophores dans le polymère avec des composantes sphériques d'ordre $J=0, 2, 4$ et 6 .

Ainsi si un ensemble de molécules unidimensionnelles subit une excitation par des champs $\mathbf{E}^\omega$ et $\mathbf{E}^{3\omega}$ polarisés parallèlement à $\mathbf{X}$, les tenseurs champs s'expriment comme : $E^{(1)}(\varphi) = \|\alpha_{abs}\| |E^{3\omega}|^2 \cos^2(\varphi)$, $E^{(2)}(\varphi) = \|\gamma_{abs}\| |E^\omega|^3 |E^{3\omega}| \cos^4(\varphi)$ et $E^{(3)}(\varphi) = \|\varepsilon_{abs}\| |E^\omega|^6 \cos^6(\varphi)$. φ est l'angle séparant l'axe principal d'une molécule $\mathbf{z}$ et l'axe $\mathbf{X}$. Les composantes de la probabilités d'absorption associées à chacun de ces tenseurs champs sont donc similaires comme on peut l'observer sur la figure 2.17. L'intérêt de faire interférer les deux chemins d'excitation semble donc limité.

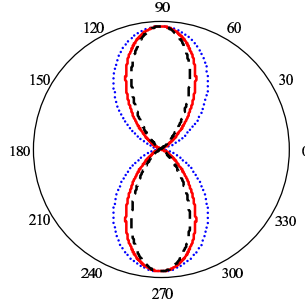


FIG. 2.17 – Représentations angulaires dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ de $P_{0 \rightarrow 1}^{3\omega}$ (points), $P_{0 \rightarrow 1}^{3\omega, \omega}$ (trait continu) et $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$ (tirets) dans le cas de champs incidents parallèles et de molécules unidimensionnelles. Le déphasage $\cos(\Delta kZ + \Delta\Psi)$ du terme d'excitation croisée est supposé égal à 1.

Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas d'excitation co- ou contra-circulaires, $P_{0 \rightarrow 1}^{3\omega}$ et $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$ sont isotropes dans le plan de l'échantillon mais pas $P_{0 \rightarrow 1}^{3\omega, \omega}$. Ainsi en utilisant des champs contra-circulaires, il est possible d'induire une unique composante anisotrope de la fonction de distribution dans le plan de l'échantillon avec $m=4$ correspondant à des composantes $\chi_4^{(q)}$ des susceptibilités macroscopiques non-linéaires.

Pour visualiser cet effet, nous allons tracer les fonctions de distribution induites sur un ensemble de molécules unidimensionnelles par des excitations à un et trois photons co- et contra-circulaires. Par soucis de simplification, nous allons réunir les composantes

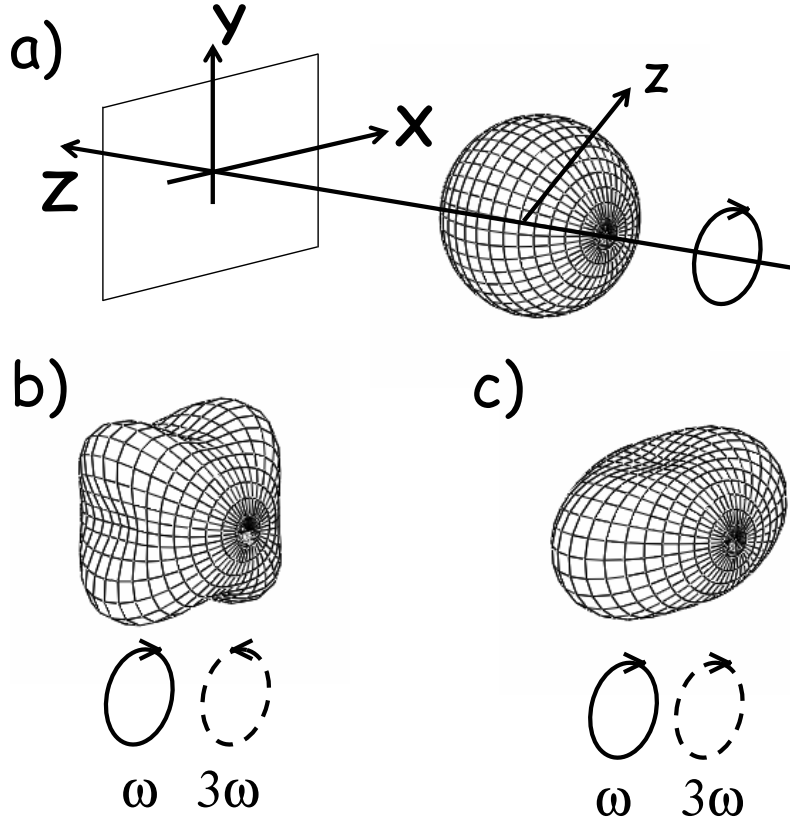


FIG. 2.18 – Distributions tridimensionnelles de molécules unidimensionnelles dans le repère macroscopique avant (a) et après orientation par une excitation croisée à un et trois photons avec des champs contra- (b) et co-circulaires (c) pour $p_2 = 0, 4$ et $f_0^0 = 1$.

isotropes dans $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ de la fonction de distribution dans une unique composante f_0^0 . D'après les équations (2.12) et (2.15), $f(\Omega)$ s'écrit alors : $f(\Omega) \propto f_0^0 - \sum_{m,J} \phi_2 \gamma_0^J E^{(2)J}_m$. La différence entre cette fonction de distribution simplifiée et la fonction réelle est la réduction du nombre de molécules orientées parallèlement à $\mathbf{Z}$ qui apparaissent dans les termes f_0^2 , f_0^4 et f_0^6 qui ont été ici négligés (voir la figure 2.14). Toutefois dans le plan de l'échantillon, la symétrie de $f(\Omega)$ est respectée.

Les composantes sphériques de $E^{(2)}$ sont évaluées dans l'Annexe C pour des champs co- et contra-circulaires. En supposant $f_0^0 = 1$ et $p_2 = 0, 4$, nous traçons sur la figure 2.18 les distributions moléculaires initiales et finales dans le cas de molécules unidimensionnelles. La distribution de la figure 2.18-b présente un axe de symétrie d'ordre 4 (symétrie D_{4h}) correspondant à la composante anisotrope en $m = 4$. Dans le cas d'une excitation co-circulaire l'axe $\mathbf{Z}$ est axe de symétrie d'ordre $n-1=2$ de la distribution induite.

2.4 Lecture des composantes sphériques de $f(\Omega)$

Comme expliqué à la fin du chapitre précédent, il est nécessaire de faire un choix des techniques optiques de sonde vis-à-vis de la complexité du développement sphérique de $f(\Omega)$. Pour une excitation croisée à un et n photons, ce développement contient des composantes jusqu'à $J = 2n$. Par conséquent les processus de sonde suffisants sont la génération cohérente de $(2n - 1)^{eme}$ harmonique et la fluorescence induite à $n - 1$ photons d'après les équations (1.35) et (1.38). Nous négligeons à présent l'émission incohérente d'harmonique de ω car nous nous plaçons dans des milieux concentrés (N grand) et loin de la saturation des transitions optiques.

Ces deux processus de sonde font intervenir des tenseurs moléculaires de rang pairs et donc des composantes paires de $f(\Omega)$. Or si n est pair, le processus d'absorption croisée $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega, \omega}$ fait intervenir une susceptibilité d'écriture $\sigma_e^{(n)}$ de rang impair et induit donc des composantes impaires dans la fonction de distribution moléculaire finale. Dans ce cas il faut sonder $f(\Omega)$ par un processus impair faisant intervenir des composantes sphériques jusqu'à $J = n + 1$, soit la génération de n^{eme} harmonique.

2.4.1 Cas $n = 2$

Pour $n = 2$, les techniques de sonde d'ordre minimum sont la génération de troisième harmonique et la fluorescence à un photon pour les termes pairs de la distribution. Pour les termes impairs, il s'agit de la génération de second harmonique. Ceci sera exploré expérimentalement au cours du prochain chapitre qui concerne l'orientation de la molécule fluorescente DCM (voir figure 2.1) par une excitation croisée à un et deux photons.

Soit $\mathbf{E}^{\omega'}$ le champ électromagnétique de lecture. La sonde de $f(\Omega)$ va être effectuée par la mesure de l'anisotropie de la génération de second et troisième harmonique (SHG et THG) ainsi que de l'émission de fluorescence (OPF et TPF pour fluorescence à un et deux photons respectivement). Pour cela, $\mathbf{E}^{\omega'}$ est polarisé linéairement avec une polarisation tournante dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ orthogonal à l'axe de propagation de la lumière. Soit $\phi = (\mathbf{X}, \mathbf{E}^{\omega'})$ et $\mathbf{e}$ la direction d'analyse introduite au paragraphe 1.2. Les équations (1.35) et (1.38) sont adaptées aux processus étudiés ici pour donner à une distance R de l'échantillon :

$$\begin{aligned} I_e^{SHG}(\phi) &= A^{2\omega'}(R)N^2 \left| \sum_{m, m', J=1,3} \frac{1}{2J+1} \beta(-2\omega', \omega', \omega')_{m'}^{J*} f_{m'm}^J F_e^{(2)}(\phi)_m^{J*} \right|^2 \\ I_e^{THG}(\phi) &= A^{3\omega'}(R)N^2 \left| \sum_{m, m', J=0,2,4} \frac{1}{2J+1} \gamma(-3\omega', \omega', \omega', \omega')_{m'}^{J*} f_{m'm}^J F_e^{(3)}(\phi)_m^{J*} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$I_e^{OPF}(\phi) = A^{\omega_0 F}(R) N \sum_{m, m', J=0, 2, 4} \frac{1}{2J+1} [Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\alpha(-\omega', \omega'))]_{m'}^{J*} f_{m'm}^J F_e^{1ph J*}(\phi)$$

$$I_e^{TPF}(\phi) = A^{\omega_0 F}(R) N \sum_{m, m', J=0, 2, 4, 6} \frac{1}{2J+1} [Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\gamma(-\omega', -\omega', \omega', \omega'))]_{m'}^{J*} f_{m'm}^J F_e^{2ph J*}(\phi)$$

Les coefficients $A^{2\omega'}(R)$, $A^{\omega_0 F}(R)$ et $A^{\omega_0 F}(R)$ explicités dans le paragraphe 1.2 sont fonction des constantes fondamentales du milieu, de l'efficacité de collection et de la distance R . Les tenseurs de lecture sont donnés par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} F_e^{(2)}(\phi) &= \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \\ F_e^{(3)}(\phi) &= \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \\ F_e^{1ph}(\phi) &= \mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'^*}(\phi) \\ F_e^{2ph}(\phi) &= \mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'^*}(\phi) \otimes \mathbf{E}^{\omega'^*}(\phi), \end{aligned} \quad (2.28)$$

avec $\mathbf{E}^{\omega'}(\phi) = \cos(\phi)\mathbf{X} + \sin(\phi)\mathbf{Y}$. Il est possible de mesurer simultanément la SHG et l'émission de fluorescence à deux photons car celles-ci sont résonnantes à la même fréquence d'excitation, ce qui n'est pas le cas avec la fluorescence à un photon. C'est pourquoi l'expression de la fluorescence à deux photons a été mentionnée alors qu'elle n'est pas le processus pair d'ordre minimum puisqu'elle est sensible à des ordres non-présents de la fonction de distribution, à savoir $J=6$.

Anisotropie de Génération de Second Harmonique

Les premières expériences menées sur l'orientation tout-optique de molécules non-linéaires en matrice polymère, au cours de la thèse de C. Fiorini (CEA Saclay) [87], portaient sur l'obtention d'une susceptibilité macroscopique d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$). Par conséquent ces expériences se sont focalisées sur l'intensité de second harmonique généré par la distribution photoinduite [91, 17, 29]. En remplaçant les composantes de $f(\Omega)$ par les valeurs de l'équation (2.24), l'anisotropie de génération de second harmonique devient :

$$I_e^{SHG}(\phi) = A^{2\omega'}(R) N^2 \left| \sum_{m, m', J=1, 3} \frac{(\frac{1}{\Lambda} + D)p_2}{2J+1} \beta(-2\omega', \omega', \omega')_{m'}^{J*} b_{abs m'}^J e^{(2)*}_m F_e^{(2) J*}(\phi) \right|^2 \quad (2.29)$$

Dans les cas de symétries moléculaires simples pouvant être modélisées par un système électronique à 2 niveaux [87] ou trois niveaux dégénérés [56], les symétries tensorielles de $\beta(-2\omega', \omega', \omega')$ et β_{abs} sont les mêmes. Par conséquent les tenseurs normalisés de ces deux susceptibilités sont les mêmes et :

$$I_e^{SHG}(\phi) = A^{2\omega'}(R) N^2 \|\beta(-2\omega', \omega', \omega')\|^2 \left| \sum_{J=1, 3} \frac{(\frac{1}{\Lambda} + D)p_2}{2J+1} \|b^J\|^2 (e^{(2)} \bullet F_e^{(2)}(\phi))^J \right|^2 \quad (2.30)$$

où b est ce tenseur normalisé et $\|b^J\|^2 = \sum_m b_m^J b_m^{J*}$. Le produit contracté entre tenseurs d'écriture et de lecture à J fixé est donné par : $(A \bullet B)^J = \sum_m A_m^J B_m^{J*}$. Cette équation montre l'influence de la symétrie de la molécule sur l'intensité de SH généré. En particulier toutes les composantes sphériques de $\beta(-2\omega'; \omega', \omega')$ interviennent. Par conséquent cette technique d'orientation est applicable à toutes les symétries moléculaires dépourvues de centre d'inversion. Ce n'est pas le cas de l'orientation électrique qui nécessite l'existence d'un dipôle moléculaire permanent non-nul et interdit par conséquent l'étude de systèmes octupolaires où $b^{J=1}$ est nul. En particulier cette technique a permis l'obtention d'un $\chi^{(2)}$ non-nul par excitation de la molécule d'Éthyl Violet octupolaire (non-photoisomérisable mais l'équation 2.30 montre que le photo-blanchiment peut être à l'origine d'un $\chi^{(2)}$ non-nul) [92, 93]. Depuis cette technique a été appliquée à d'autres molécules octupolaires [94, 95, 96] comme nous en discuterons au chapitre 7.

L'équation 2.30 utilise le formalisme sphérique introduit au chapitre 1. Ce formalisme connu pour les tenseurs moléculaires [44] ou macroscopiques [52] est ici généralisé aux tenseurs d'écriture $e^{(2)}$ et de lecture $F_e^{(2)}$. Cette généralisation proposée dans la thèse de S. Brasselet (CNET Bagnex) [56] permet d'introduire le concept de tenseurs champs d'écriture multipolaires dont les composantes sphériques dépendent de la polarisation des champs incidents. La comparaison des termes en $J = 1$ et $J = 3$ de l'équation 2.30 pour des polarisations connues permet de mesurer l'anisotropie moyenne de la molécule dans le matériau orienté [87, 56, 53].

Ce concept de décomposition sphérique de tenseurs champs est particulièrement adaptée à la configuration de champs ω et 2ω polarisés circulairement. En effet, nous avons vu précédemment que dans le cas de champs contra-circulaires, le tenseur champ d'écriture ne présente qu'une seule composante sphérique avec $J = 3 = \pm m$. L'équation (2.30) montre que la seule composante sphérique du champ de lecture $F_e^{(2)}(\phi)$ à prendre en compte correspond également à $J = 3 = \pm m$. Cette combinaison d'un tenseur champ d'écriture octupolaire ($J = 3$) avec un tenseur champ de lecture octupolaire permet d'obtenir une intensité de SHG indépendante de la polarisation de lecture dans le plan de l'échantillon (c'est à dire indépendante de ϕ). Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement avec la molécule de DR1 [27] et avec une molécule octupolaire plane [53].

Pour mettre ce phénomène en évidence, nous traçons sur la figure 2.19 les réponses en polarisation théoriques de l'intensité SHG pour un ensemble de molécules unidimensionnelles orientées avec des champs contra- et co-circulaires. Ces courbes sont tracées en utilisant l'équation (2.15) pour les composantes sphériques de l'hyperpolarisabi-

lité quadratique d'une molécule unidimensionnelle et les expressions des composantes sphériques des tenseurs champs d'écriture et de lecture données dans l'Annexe C. On observe effectivement une intensité SHG indépendante de ϕ sur la figure 2.19-a tandis que dans le cas de la figure 2.19-b où il y a mélange de composantes en $J=1$ et 3, la réponse en polarisation de la SHG émise est fortement anisotrope.

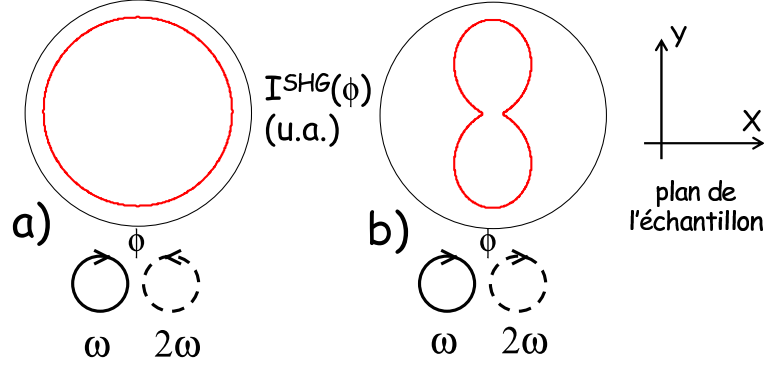


FIG. 2.19 – Réponses en polarisation théoriques de l'intensité de SH générée par des molécules unidimensionnelles orientées à l'aide d'une excitation croisée à un et deux photons avec des champs contra- (a) et co-circulaires (b).

Toutefois une compréhension plus complète des processus gouvernant l'orientation tout-optique nécessite l'étude des composantes paires de la fonction de distribution (en particulier en vue de l'étude de la compétition entre photo-orientation et photo-blanchiment). V. Churikov montre dans les références [97, 98] que l'orientation tout-optique permet d'induire une anisotropie contrôlée de génération de troisième harmonique. Combiner cette étude d'anisotropie de THG avec l'anisotropie de SHG va donc permettre une connaissance plus complète de la fonction de distribution [57].

Sonde des composantes paires de la fonction de distribution.

En remplaçant les composantes de $f(\Omega)$ par leurs expressions de l'équation (2.24), l'intensité de génération de troisième harmonique devient :

$$I_e^{THG}(\phi) = A^{3\omega'}(R) N^2 \|\gamma\|^2 \left[\frac{c_0^0}{\Lambda} F_e^{(3)}(\phi)_0^0 - \sum_{J=0,2,4} \frac{\frac{1}{\Lambda} + D}{2J+1} \left(p_1(a_{abs} \bullet c)^J (e^{(1)} \bullet F_e^{(3)}(\phi))^J + p_3(c_{abs} \bullet c)^J (e^{(3)} \bullet F_e^{(3)}(\phi))^J \right) \right]^2, \quad (2.31)$$

où c est le tenseur normalisé de $\gamma(-3\omega', \omega', \omega', \omega')$ en général distinct de c_{abs} le tenseur normalisé de $\gamma(-\omega', -\omega', \omega', \omega')$ (voir équations (1.12) et (1.13)). Cette expression

vérifie bien que la THG est sensible aux composantes de la distribution orientationnelle induites par l'absorption à un et deux photons prises indépendamment et à la composante isotrope d'où la complexité accrue de cette équation vis-à-vis de (2.30). Génération de second et troisième harmoniques sont donc effectivement des techniques complémentaires dans l'étude de la symétrie photoinduite des chromophores. En ce qui concerne l'émission spontanée, nous allons nous limiter à la fluorescence induite à deux photons qui sera la technique employée au cours de cette thèse. En effet celle-ci étant résonnante pour la même fréquence d'excitation que la SHG il est possible de mesurer ces deux émissions de lumière simultanément grace au déplacement de Stokes de la fluorescence sans avoir à changer la fréquence de lecture ω' :

$$I_e^{TPF}(\phi) = A^{\omega_0 F}(R) N \|Im(\alpha_{em})\| \|Im(\gamma)\| \left[\frac{(a_{em} \otimes c_{abs})_0^0}{\Lambda} F_e^{2ph}(\phi)_0^0 - \sum_{J=0,2,4} \frac{\frac{1}{\Lambda} + D}{2J+1} \left(p_1(a_{abs} \bullet (a_{em} \otimes c_{abs}))^J (e^{(1)} \bullet F_e^{2ph}(\phi))^J + p_3(c_{abs} \bullet (a_{em} \otimes c_{abs}))^J (e^{(3)} \bullet F_e^{2ph}(\phi))^J \right) \right], \quad (2.32)$$

où le tenseur normalisé c_{abs} est le même pour le processus d'écriture et pour l'excitation induisant l'émission de fluorescence puisqu'il s'agit dans les deux cas d'absorption simultanée de deux photons. L'intérêt relatif de ces deux techniques de lecture des ordres pairs de la distribution orientationnelle (THG et fluorescence à deux photons TPF) sera discuté au cours du prochain chapitre par l'étude expérimentale de l'orientation du DCM.

2.4.2 Cas $n=3$

Comme nous l'avons expliqué précédemment une excitation croisée à un et trois photons induit des paramètres d'ordre moléculaires avec $J=0, 2, 4$ et 6 . Par conséquent il est possible de sonder la distribution finale par fluorescence à deux photons ou par génération de cinquième harmonique. Toutefois pour $n=3$ la configuration qui nous intéresse correspond à des champs polarisés circulairement, quand il est possible de différencier le terme d'excitation croisée à un et trois photons anisotrope des excitations à un et à trois photons isotropes dans le plan de l'échantillon.

En ne s'intéressant qu'aux propriétés non-linéaires dans le plan de l'échantillon, il est possible de simplifier la distribution en introduisant une unique composante isotrope f_0^0 comme expliqué dans le paragraphe 2.3.4. Dans ce cas, les composantes de la fonction de distribution qui nous intéressent se limitent à $J=4$ et peuvent être analysées par génération de troisième harmonique. À la différence de l'équation (2.31),

les termes fonctions de p_1 et p_3 sont inclus dans f_0^0 et le terme en p_2 intervient avec d'après l'équation (1.35) :

$$I_e^{THG}(\phi) \propto \left| f_0^0 c_0^0 F_e^{(3)}(\phi)_0^0 - \sum_J \frac{p_2}{2J+1} \|c^J\|^2 (e^{(2)} \bullet F_e^{(3)}(\phi))^J \right|^2 \quad (2.33)$$

Ainsi en sondant par génération de troisième harmonique les distributions de molécules unidimensionnelles présentées sur la figure 2.18, nous obtenons les courbes de la figure 2.20. Les composantes sphériques des tenseurs champs d'écriture et de lecture sont données dans l'Annexe C. Les figures 2.20-a et 2.20-b présentent des symétries semblables à la projection des fonctions de distribution de la figure 2.18 dans le plan de l'échantillon. Ce n'était pas le cas de la réponse en polarisation de l'intensité de SHG, comme on peut le voir en comparant les figures 2.16 et 2.19, car la génération de second harmonique n'est sensible qu'à la brisure de centrosymétrie (paramètres d'ordre en $J=1$ et 3) et non à la distribution totale des chromophores. Par contre la réponse en polarisation de l'intensité de THG de la figure 2.20-a présente la même symétrie d'ordre 4 que la distribution de la figure 2.18-b.

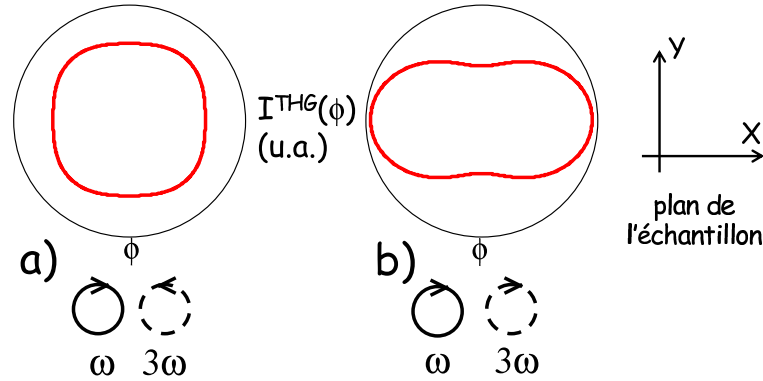


FIG. 2.20 – Réponses en polarisation théoriques de l'intensité de TH généré par des molécules unidimensionnelles orientées à l'aide d'une excitation croisée à un et trois photons avec des champs contra- (a) et co-circulaires (b) ($f_0^0=1$ et $p_2=0, 4$).

2.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire les techniques d'holographies non-linéaires qui vont être mises en oeuvre expérimentalement au cours des chapitres suivants. Les polymères dopés par des molécules photoisomérisables offrent une grande flexibilité dans l'induction optique prédéterminée de symétries de distributions orientationnelles. Le cas d'une excitation croisée à un et deux photons, qui a été étudié

au cours de la dernière décennie, a été généralisé ici au cas un et n photons. Cette généralisation nous a permis d'introduire le concept de "*filtrage*" tensoriel d'une composante sphérique d'une susceptibilité macroscopique d'ordre quelconque. Ainsi pour n'obtenir qu'une composante d'ordre $J = n + 1$ d'une non-linéarité $\chi^{(q)}$ ($q \geq n$), il faut exciter le matériau avec la conjonction de champs ω et $n\omega$ contra-circulaires. Ce processus qui avait été mis en évidence expérimentalement pour $n = 2$ [27, 53] a été traité mathématiquement pour $n = 3$ en mettant en évidence l'obtention d'une réponse en polarisation de l'intensité de THG présentant une symétrie d'ordre 4.

De plus pour $n = 2$, il est intéressant d'étudier les termes pairs de la fonction de distribution induite en plus des termes impairs sondés par génération de second harmonique. Le chapitre suivant présente le cas d'une molécule standard quasi-unidimensionnelle et fluorescente, le DCM, dont l'orientation a été suivie par différents processus cohérents et incohérents pour apporter des informations nouvelles sur ce processus d'orientation tout-optique.

Finalement, la possibilité de réduire la résolution spatiale de la zone photo-orientée en augmentant l'ordre non-linéaire de l'excitation ouvre des perspectives dans le cadre du stockage optique de l'information qui sera discuté au chapitre 6.

Deuxième partie

Brisure de centrosymétrie dans des milieux luminescents : symétrie et dynamique de la réponse optique

Chapitre 3

Orientation tout-optique d'une molécule luminescente

L'obtention de matériaux possédant des non-linéarités macroscopiques du second ordre importantes est primordiale dans de nombreux domaines d'application : par exemple la réalisation de sources cohérentes à des longueurs d'ondes variées discrètes ou accordables (de l'UV aux THz) ou encore le traitement optique de l'information (modulation électro-optique, stockage, commutation, conversion de fréquences)... L'étude des matériaux organiques dans ce domaine de recherche découle de la non-linéarité importante de certaines molécules et du coût réduit attendu de processus de fabrication plus simples que pour les composants à base de semi-conducteurs [12, 99, 13]. Toutefois pour qu'un milieu moléculaire présente une non-linéarité quadratique non-nulle, celui-ci doit respecter deux contraintes : la structure électronique de la molécule doit être non-centrosymétrique et la distribution orientationnelle des chromophores doit également exclure tout centre d'inversion. Des produits naturels mais aussi une démarche plus volontariste d'ingénierie moléculaire ont depuis longtemps répondu à la première contrainte et il existe maintenant des démarches rationnelles et bien établies d'optimisation des propriétés non-linéaires moléculaires [39, 6]. L'obtention d'un ordre polaire dans un matériau organique pose par contre des problèmes d'ordre technologique. De nombreux travaux ont été menés sur des monocristaux présentant des groupes de symétrie dépourvus de centre d'inversion ou constitués de molécules chirales [2, 100, 101, 102]. Toutefois le potentiel des milieux moléculaires pour la fabrication de composants n'est apparu en pleine lumière qu'avec l'avènement des polymères électrooptiques qui présentent davantage de diversité dans les matériaux utilisés et dans les fonctions optiques accessibles (grâce notamment à leur

compatibilité avec les techniques de gravure lithographique) [13, 14, 15]. L'orientation des molécules en polymère est obtenue par interaction de leur moment dipolaire permanent avec un champ électrique statique, la matrice étant portée à sa température de transition vitreuse puis refroidie [11]. Dans ce cas la distribution moléculaire induite présente un axe de symétrie de libre rotation autour de la direction du champ appliqué et la non-linéarité quadratique macroscopique obtenue ne possède que deux composantes cartésiennes indépendantes au lieu de 27. Les réponses non-linéaires en polarisation de ces matériaux sont alors fortement anisotropes, ce qui présente des limitations importantes en particulier dans le traitement optique du signal qui requiert un comportement isotrope vis-à-vis de la polarisation incidente. De plus, les interactions dipôle-dipôle dans le matériau vont à l'encontre de la non-centrosymétrie car l'agitation thermique fait tendre le système vers une orientation tête-bêche centrosymétrique des dipôles [51].

Plus récemment, l'excitation croisée à un et deux photons de molécules photoisomérisables, décrite dans le chapitre précédent, a permis d'accéder à des non-linéarités quadratiques plus riches en symétrie. Cette technique optique d'orientation est par exemple adaptée aux molécules octupolaires dépourvues de dipôles permanents [93] et permet d'induire des non-linéarités quadratiques indépendantes de la polarisation incidente [28].

Toutefois, la richesse de l'ingénierie moléculaire ne se limite pas à la synthèse de molécules de symétries variées. En effet, en plus de non-linéarités optiques, certains chromophores sont luminescents. Cette luminescence présente deux atouts dans le contexte de cette thèse. Elle peut apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes régissant l'orientation-tout-optique par la sonde des composantes paires de la fonction de distribution (voir chapitres précédents). Au cours du chapitre 4, nous verrons que les interactions entre molécules voisines du type transfert d'excitation influencent l'efficacité du processus d'orientation et peuvent être évaluées par l'analyse de la dépolarisation de l'émission de fluorescence. Dans une perspective plus exploratoire, l'utilisation de colorants lasers (comme le DCM) ouvre la voie à des matériaux multifonctionnels combinant émission laser contrôlée en polarisation et non-linéarité macroscopique. Une application possible de tels matériaux serait l'obtention de lasers *auto-doublés* en fréquence, phénomène observé dans certains cristaux inorganiques [103].

Au cours de ce chapitre nous allons appliquer l'orientation tout-optique à la molécule de DCM et étudier les composantes paires et impaires de la fonction de distribution induite pour discuter au vu des résultats de la littérature, des paramètres permettant

d'optimiser la réponse optique des matériaux photo-structurés.

3.1 Dispositif Expérimental

Les conditions expérimentales utilisées au cours de ce chapitre sont caractéristiques des expériences d'orientation tout-optique en matrice polymère qui ont été largement décrites dans la littérature [29, 27, 104]. Le montage décrit par la suite a été adapté à l'étude de l'émission de fluorescence. Nous avons utilisé des couches minces dopées par le DCM et excitées par des champs incidents copropagatifs. Dans un premier temps nous allons présenter les échantillons utilisés et expliquer le choix de la molécule de DCM. Puis nous décrirons le montage expérimental et la mesure simultanée des composantes paires et impaires de la fonction de distribution photoinduite.

3.1.1 Échantillons considérés

La molécule de DCM

Le DCM ((4-(dicyano méthylène)-2-méthyl-6-(p-diméthyl aminostyryl)-4H-pyran)) est un colorant laser commercial qui a fait l'objet de nombreuses études portant sur ses propriétés de luminescence et de photoisomérisation [69] ainsi que sur sa non-linéarité quadratique [105]. Synthétisé en 1974 par Webster [106], il présente un large domaine d'accordabilité ($\approx 100nm$) et un fort déplacement de Stokes qui permet d'éviter les phénomènes de réabsorption limitant l'émission stimulée. La conjonction de ces propriétés fait de cette molécule un candidat idéal pour notre étude car la non-linéarité quadratique élevée ($\beta_0 = 63 \cdot 10^{-30} esu$ [105]) et un rendement de photoisomérisation significatif (0,15 depuis l'état *trans* dans le dichlorométhane) permettent l'orientation optique non-centrosymétrique. De plus le rendement de fluorescence important (0,3 depuis l'état *trans* dans le dichlorométhane) permet l'étude de l'émission spontanée incohérente et donc l'obtention d'informations sur les composantes paires de la fonction de distribution photo-induite. Le DCM présente donc un bon compromis entre photoisomérisation et fluorescence qui sont des processus compétitifs de désexcitation de la molécule. Le tableau 3.1 présente l'évolution du compromis fluorescence/photoisomérisation de la désexcitation du DCM avec la polarité du solvant mesurée par S. Marguet [69]. Ce tableau correspond à une excitation de la molécule dans son état fondamental *trans*. Le rendement de fluorescence suivant l'excitation de l'état *cis* est quasi-nul en solution. Par contre la probabilité de photoisomérisation

d'une molécule de DCM de l'état *cis* vers l'état *trans* est typiquement 3 à 4 fois plus élevée que de l'état *trans* vers l'état *cis*.

Solvants	ε	Φ_{iso}	Φ_{fluo}	τ (ns)	k_{iso} ($10^8 s^{-1}$)	k_{fluo} ($10^8 s^{-1}$)	k_{NR} ($10^8 s^{-1}$)
<i>CCl₄</i>	2,2	0,075	0,02	0,12	6,2	1,7	75,4
<i>CHCl₃</i>	4,8	0,28	0,21	0,87	3,2	2,4	5,9
<i>CH₂Cl₂</i>	9,1	0,15	0,29	1,29	1,2	2,2	4,3
<i>THF</i>	7,4	0,13	0,3	1,54	0,8	1,9	3,7

TAB. 3.1 – Évolution des rendements et vitesses de photoisomérisation (Φ_{iso}, k_{iso}) de fluorescence (Φ_{fluo}, k_{fluo}) et de conversion interne (k_{NR}) ainsi que de la durée de vie de l'état excité (τ) avec la polarité du solvant (ε) d'après la thèse de S. Marguet [69].

La référence [69] fournit ces données pour de nombreux autres solvants de polarité croissante. La vitesse de desexcitation radiative apparaît constante avec la polarité alors que la vitesse de photoisomérisation diminue avec ε . Par conséquent le compromis entre intensité de fluorescence émise et efficacité de l'orientation peut être adapté avec la polarité du milieu. La nature de l'état luminescent du DCM a fait l'objet d'analyses parfois en désaccord [69, 107]. Le modèle le plus courant fait intervenir un transfert de charge interne dû à une déformation de la structure nucléaire (peut-être une rotation de 90° de la fonction diéthylamino) qui explique le fort déplacement de Stokes et la sensibilité à la polarité du solvant (état TICT).

En ce qui concerne les propriétés de photoisomérisation de la molécule de DCM, il est utile de mettre en exergue les particularités des systèmes stilbéniques (double liaison $C=C$) vis-à-vis des molécules azoïques (double liaison $N=N$) en général utilisées pour les expériences d'orientation tout-optique. En effet comme expliqué au paragraphe 2.1, l'état *cis* d'un composé azoïque relaxe thermiquement très vite vers l'état *trans*. Cette relaxation produit le même effet sur le polymère que l'isomérisation photo-induite, c'est à dire l'ouverture d'une cavité de diffusion orientationnelle plus grande entre les chaînes de polymère. Cette diffusion est isotrope (alors que la photo-orientation est anisotrope) et tend donc à détruire l'ordre photoinduit. Dans le cas d'un dérivé du stilbène, l'état *cis* est quasi stable et la lenteur du retour *cis* $\rightarrow$ *trans* amoindrit la perte de l'ordre photoinduit après arrêt de l'orientation. On s'attend donc à une meilleure stabilité de l'ordre photoinduit. Ceci a été vérifié expérimentalement dans la référence [77] par comparaison de l'orientation de la molécule de DR1 azoïque (figure 2.1) et d'un équivalent stilbène, le DANS (p-diméthyl-amino-p-nitro-stilbène).

Toutefois le retour thermique $cis \rightarrow trans$ augmente la mobilité orientationnelle des molécules dérivées de l'azobenzène et donc l'efficacité de l'orientation anisotrope par rapport aux dérivés du stilbène.

Préparation des échantillons

Le DCM est dissout dans un polymère en solution. Différents polymères et solvants ont été utilisés au cours de ce travail de thèse. Les polymères étaient soit du polyméthyl-méthacrylate (PMMA) dissout dans l'anisole (6% en masse de polymère), soit du polycarbonate dissout dans le trichloroéthane (10%). Ces polymères représentés sur la figure 2.6 possèdent un bon compromis entre flexibilité des chaînes et limitation du mouvement brownien à température ambiante. Dans le cas des polymères utilisés au cours de cette étude (MCC 495PMMAA6 pour le PMMA dissout et Aldrich A18162-5 pour le polycarbonate), à concentration équivalente le polycarbonate dissout est plus visqueux que le PMMA. Ce ne sont toutefois pas les systèmes les mieux adaptés pour obtenir une stabilité optimale de l'ordre photoinduit. En effet en orientation sous champ électrique, une meilleure stabilité temporelle et thermique a été observée dans le cas de chromophores greffés à la chaîne polymère et/ou de polymères réticulés [108, 109]. Ces résultats ont également été observés en orientation tout-optique [110, 111].

Les échantillons sont préparés par centrifugation de la solution de polymère dopé sur un substrat de verre de $1mm$ (lame de microscope). L'épaisseur de la couche dépend de la vitesse de la centrifugation ainsi que de la viscosité de la solution de polymère (plus celle-ci est visqueuse, plus la couche est épaisse). Les conditions utilisées ici sont une vitesse de rotation de $3000\text{tours}/\text{min}$ pendant $30s$ ce qui permet d'obtenir des couches d'épaisseurs $500nm$ à $2\mu m$.

La concentration en masse de DCM choisie dans le PMMA vaut environ 5%. Des échantillons ont été fabriqués avec des concentrations variant entre 0,4% et 33% dans le polycarbonate (PC) pour étudier les effets du transfert d'énergie entre chromophores voisins (voir chapitre 4). Le spectre d'absorption d'une couche de DCM(5%)/PC est donné figure 3.1. Le maximum d'absorption est à $470nm$ avec une densité optique de 1,59.

3.1.2 Montage expérimental

Le champ incident fondamental E^ω et son harmonique $E^{2\omega}$ proviennent du même laser monomode $Nd^{3+} : YAG$ à $1.064\mu m$ avec des impulsions d'une durée à mi-hauteur

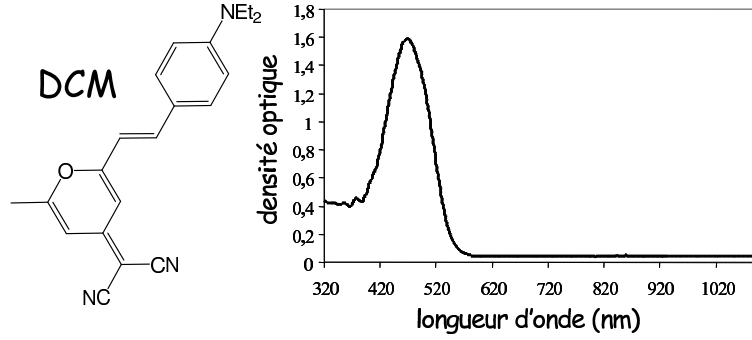


FIG. 3.1 – Spectre d'absorption d'une couche de DCM(5%)/PC.

de $22ps$ à un taux de répétition de $10Hz$. Les champs sont choisis copropagatifs comme indiqué sur la figure 3.2 qui présente le montage expérimental. L'énergie de l'onde fondamentale est contrôlée par une lame demi-onde ($\lambda/2$) placée entre deux polariseurs de Glan (G). La faible stabilité du laser utilisé (de l'ordre de $\pm 10\%$ en énergie entre les impulsions) nous a contraints à installer une voie de référence après réflexion sur une lame de verre faiblement réfléchissante ($\sim 1\%$). Le champ réfléchi est focalisé sur un échantillon de poudre de NPP (méthyl(2,4-dinitrophényl)amino-propanoate) [3] générant du second harmonique mesuré par un photomultiplicateur. Le faisceau harmonique d'écriture est généré dans un cristal de KDP (potassium diphosphate) de type II permettant d'obtenir une polarisation de l'harmonique perpendiculaire au champ fondamental. La polarisation des deux champs est contrôlée par l'association de polariseurs de Glan et de deux lames quart-d'onde ($\lambda/4$) à $1.064\mu m$ et $532nm$ permettant d'obtenir des champs contra- ou co-circulaires. Pendant l'orientation de l'échantillon (figure 3.2-a) les deux champs sont focalisés sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de longue focale ($L_1 = 250mm$). L'énergie fondamentale varie typiquement jusqu'à $1,2J/cm^2$ tandis que l'énergie de l'onde harmonique se limite à quelques mJ/cm^2 . Cette différence est liée à la probabilité d'absorption d'un photon qui dépend de $Im(\alpha(-2\omega, 2\omega))$ par rapport à celle d'absorption à deux photons ($Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega))$) et permet d'équilibrer les efficacités des deux chemins d'absorption. La taille de la zone de focalisation varie en général entre $100\mu m$ et $500\mu m$. Plus cette zone est grande, plus le nombre N de molécules prises en compte dans le processus est grand et donc plus les rapports signaux/bruit des émissions de SHG, THG et TPF sont élevés.

Les mesures des intensités de SHG, THG et TPF (figure 3.2-b) sont effectuées en utilisant le champ fondamental E^ω qui est filtré après l'échantillon à l'aide d'un verre anticalorique KG5 (F_2). Le champ $E^{2\omega}$ est lui prélevé avant l'échantillon par un filtre

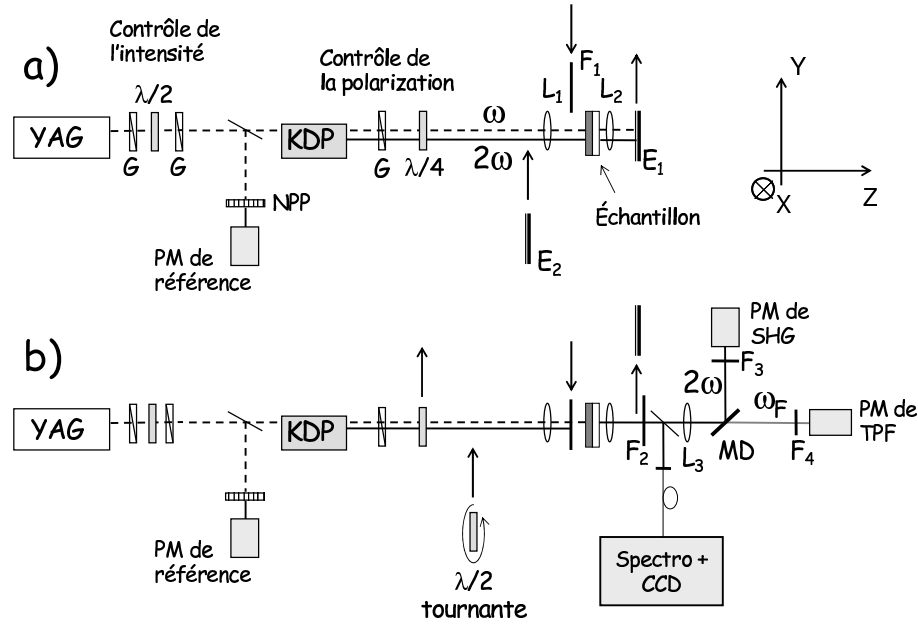


FIG. 3.2 – Montages expérimentaux des étapes d'écriture (a) et de lecture (b). Les flèches indiquent les modifications permettant le passage entre ces étapes. G : polariseur de Glan, $E_{1,2}$: écrans, F_1 : filtre passe-haut infrarouge, F_2 : filtre passe-bande visible, F_3 : filtre interférentiel à $530nm$, F_4 : filtre passe-haut $600nm$, L_1 : lentille $250mm$, L_2 : lentille $25mm$, L_3 : lentille $100mm$, MD : miroir dichroïque.

passe-haut RG1000 (F_1). Une lentille de courte focale ($L_2 = 25mm$) permet de collecter l'émission de fluorescence omnidirectionnelle vers les détecteurs. Une partie de la lumière émise est prélevée par une lame semi-réfléchissante et guidée dans une fibre optique couplée à un spectrophotomètre muni d'une caméra CCD. La lumière transmise est focalisée sur deux PM par L_3 ($100mm$) et séparée à l'aide d'un miroir dichroïque (MD) choisi selon la mesure effectuée. Si l'on mesure parallèlement les signaux de SHG et TPF, le miroir dichroïque utilisé réfléchit la lumière entre $505nm$ et $555nm$ comme indiqué sur la figure 3.2-b. Dans le cas d'une mesure simultanée de SHG et THG ou TPF et THG, nous allons utiliser un miroir dichroïque réfléchissant les longueurs d'ondes comprises entre $325nm$ et $410nm$ (le PM de SHG devenant donc le PM de THG). Les filtres F_3 et F_4 sont adaptés selon le signal mesuré : filtre interférentiel à $530nm$ pour la SHG, filtre passe-haut à $550nm$ pour la TPF et filtre passe-bande autour de $350nm$ pour la THG.

L'analyse spectrale de l'émission (figure 3.3) nous permet de vérifier que la THG et la SHG sont centrées à $355nm$ et $532nm$ avec une largeur spectrale fine due à l'excitation picoseconde (limitée par la résolution du spectrophotomètre). L'émission

de fluorescence à 2 photons correspond à une large bande d'émission de l'ordre de 150nm centrée autour de 590nm . La lumière arrivant sur le PM de SHG comporte donc un fond de fluorescence qu'il faut corriger à partir des signaux initiaux (où l'intensité de SHG est nulle). La forte intensité du signal de THG par rapport au signal de SHG vient du nombre de molécules considérées. Dans le cas de la SHG, seules les molécules réorientées de façon non-centrosymétrique interviennent tandis que pour la THG, toutes les molécules participent à l'émission.

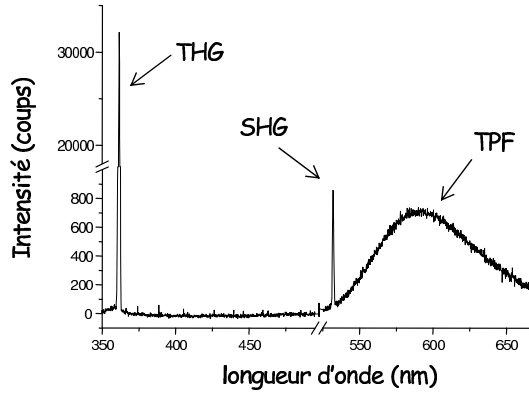


FIG. 3.3 – Réponse spectrale d'un échantillon de DCM(5%)/PMMA après 1 heure d'orientation et intégrée pendant 10s.

Le suivi de la dynamique d'orientation se fait par le passage entre configurations d'écriture (figure 3.2-a) et de lecture (figure 3.2-b) en contrôlant par ordinateur la position du filtre F_1 et d'un écran E_1 . L'ordre induit dans l'échantillon est ainsi sondé toutes les minutes pendant 2s (c'est à dire en moyennant sur 20 impulsions). Après plus ou moins une heure d'orientation, la relaxation de l'ordre induit peut être suivie en intercalant un écran E_2 devant les champs incidents pendant l'étape d'écriture, la lecture n'étant pas modifiée. La figure 3.4 présente la dynamique d'orientation (pendant une heure) et de relaxation (pendant 45min) de l'ordre photoinduit dans un échantillon de DCM(0,4%)/PC soumis à une excitation de $0,4\text{J}/\text{cm}^2$ à ω et $60\mu\text{J}/\text{cm}^2$ à 2ω avec des champs linéairement polarisés et parallèles à $\mathbf{X}$. Cette figure montre l'apparition d'une intensité de SHG non-nulle caractéristique de l'orientation non-centrosymétrique des chromophores. En parallèle, l'intensité de THG diminue faiblement dans la direction de polarisation du champ incident. Ceci peut s'interpréter comme une réorientation centrosymétrique des molécules dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation des champs excitateurs et/ou comme du photoblanchiment. Le poids relatif de la photo-orientation et du photoblanchiment sera discuté dans le cadre d'une analyse théorique de la dynamique d'orientation au chapitre 5.

La relaxation montre une diminution du signal de SHG après arrêt de l'excitation qui s'explique par la diffusion brownienne des chromophores dans le polymère qui redistribue les orientations moléculaires vers une situation d'équilibre.

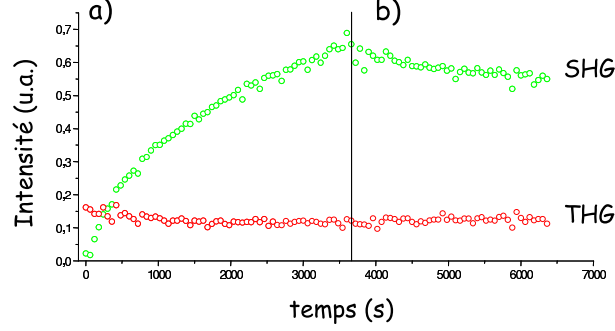


FIG. 3.4 – Dynamique d'orientation (a) et de relaxation (b) d'un échantillon de DCM(0,4%)/PC avec $I^\omega = 0,4 J/cm^2$ et $I^{2\omega} = 60 \mu J/cm^2$.

La figure 3.5-a présente la dynamique d'orientation du même échantillon pour des intensités plus élevées des champs incidents ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$, $I^{2\omega} = 280 \mu J/cm^2$) et suivie par SHG et TPF (même configuration de polarisation que pour la figure 3.4). Dans ce cas l'orientation semble atteindre un plateau dans sa dynamique d'orientation correspondant à l'équilibre entre excitation et chemins de relaxation décrit par M. Dumont [18]. Toutefois, la figure 3.5-b démontre que pour une énergie $I^{2\omega}$ plus élevée ($2,4 mJ/cm^2$), l'évolution de la SHG présente un optimum avant une décroissance progressive correspondant probablement à un photoblanchiment des molécules. Ce point sera vérifié en analysant la symétrie des réponses optiques de l'échantillon après orientation. La figure 3.5 montre que les comportements dynamiques de la SHG et de la TPF sont sensibles aux énergies d'excitation à ω et 2ω . L'importance relative des deux chemins d'absorption à un et deux photons sera discutée comme paramètre de contrôle de la distribution moléculaire finale.

Pour estimer un ordre de grandeur de l'intensité de SHG d'un échantillon de DCM orienté, nous comparons les dynamiques d'orientation d'un échantillon DCM(5%)/PC et d'un échantillon de DR1(5%)/PMMA avec $I^\omega = 0,2 J/cm^2$ et $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$ sur la figure 3.6. La non-linéarité quadratique d'échantillons photo-orientés de DR1-MMA a été évaluée dans la littérature en la comparant à la non-linéarité obtenue par orientation des molécules par un champ électrique statique à la température de transition vitreuse du polymère [29]. Les densités optiques des échantillons de DCM et de DR1 sont respectivement 0,41 et 0,55 à 532nm et l'intensité de SHG mesurée à la fin de l'orientation est dix fois plus intense dans le cas du DR1. Ces signaux doivent tout de

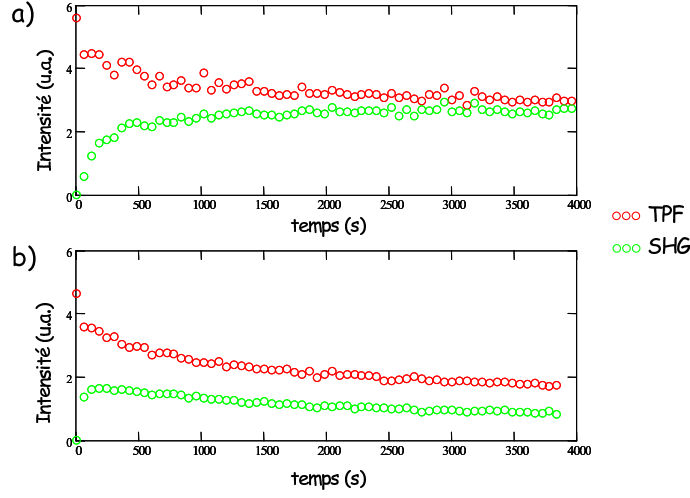


FIG. 3.5 – Dynamiques d'orientation d'un échantillon de DCM(0,4%)/PC avec $I^\omega = 0,6 J/cm^2$, $I^{2\omega} = 280 \mu J/cm^2$ (a) et $I^\omega = 0,6 J/cm^2$, $I^{2\omega} = 2,4 mJ/cm^2$ (b).

même être corrigés de l'absorption du SH généré. De plus le décalage du maximum d'absorption de ces molécules intervient dans l'efficacité des processus de lecture et d'écriture. En prenant en compte ces effets il est possible de conclure que la molécule de DR1 possédant une double liaison $N=N$ est environ 7,5 fois plus efficace que la molécule de DCM qui possède une double liaison $C=C$ pour une non-linéarité quadratique moléculaire similaire.

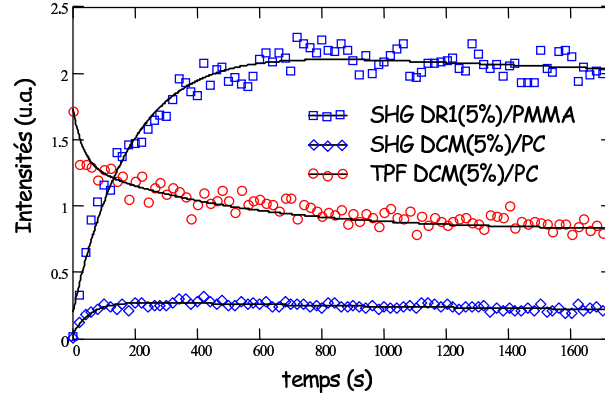


FIG. 3.6 – Dynamiques d'orientation d'un échantillon de DCM(5%)/PC et d'un échantillon de DR1(5%)/PMMA avec $I^\omega = 0,2 J/cm^2$, $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$.

Par la suite nous n'allons pas discuter de l'amplitude des émissions de SHG, THG et TPF mais uniquement de leur dépendance avec la polarisation des champs d'écriture et de lecture. Cette analyse nous permet de sonder les composantes paires et impaires de la fonction de distribution induite. C'est pourquoi les courbes polaires

des réponses en polarisation de ces différents signaux sont fournies en normalisant les intensités maximales. L'analyse de la symétrie des signaux de SHG, THG et TPF après orientation est effectuée par rotation du champ $\mathbf{E}^\omega$ linéairement polarisé dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ de l'échantillon à l'aide d'une lame demi-onde motorisée (figure 3.2-b). L'intensité de l'onde fondamentale est diminuée pour que l'analyse ne perturbe pas trop l'ordre photo-induit ($I^\omega \approx 0,3J/cm^2$).

3.2 Analyse des composantes paires et impaires de $f(\Omega)$

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 2.3.3, dans le cas où l'excitation fait intervenir l'interférence entre des absorptions à un et deux photons, la fonction de distribution peut être séparée en composantes paires ($J=0, 2, 4$) et impaires ($J=1, 3$). Soit $f_s(\Omega) = (f(\Omega) + f(\Omega + \pi))/2$ la partie centrosymétrique de $f(\Omega)$ (c'est à dire symétrique vis-à-vis d'une rotation de π) et $f_a(\Omega) = (f(\Omega) - f(\Omega + \pi))/2$ la partie non-centrosymétrique.

Dans le cas d'une excitation par des champs linéaires parallèles d'un ensemble de molécules unidimensionnelles et en l'absence de blanchiment, $f_s(\Omega)$ et $f_a(\Omega)$ s'expriment simplement en fonction de l'angle d'Euler φ d'après l'équation 2.25 avec :

$$\begin{aligned} f_s(\varphi) &= \frac{1}{16\pi^2(1 - \frac{p_1}{3} - \frac{p_3}{5})} [1 - p_1 \cos^2(\varphi) - p_3 \cos^4(\varphi)] \\ f_a(\varphi) &= \frac{-p_2 \cos^3(\varphi)}{16\pi^2(1 - \frac{p_1}{3} - \frac{p_3}{5})} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Ces deux fonctions peuvent être sondées respectivement par THG/TPF et par SHG. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux composantes impaires de la fonction de distribution qui ne font intervenir que la composante interférentielle de l'excitation. Nous nous intéresserons ensuite à la partie paire de $f(\Omega)$ pour laquelle les poids relatifs des absorptions à un et deux photons (p_1, p_3) et de la fonction de distribution initiale isotrope doivent être pris en compte.

3.2.1 Mesures de l'ordre non-centrosymétrique photo-induit et de l'anisotropie moléculaire non-linéaire du DCM

Comme expliqué au paragraphe 2.4, l'anisotropie de la réponse de SHG ne dépend que de la symétrie du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique et de la polarisation

des champs. L'intensité totale de SHG est obtenue en additionnant l'intensité analysée selon $\mathbf{X}$ et l'intensité analysée selon $\mathbf{Y}$. En négligeant les termes de propagation des champs, l'intensité de SHG s'écrit d'après l'équation 2.30 :

$$I^{SHG}(\phi) = N^2 p_2^2 \|\beta\|^2 \left(\frac{1}{\Lambda} + D \right)^2 \left[\left| \sum_{J=1,3} \frac{\|b^J\|^2}{2^{J+1}} (e^{(2)} \bullet F_X^{(2)}(\phi))^J \right|^2 + \left| \sum_{J=1,3} \frac{\|b^J\|^2}{2^{J+1}} (e^{(2)} \bullet F_Y^{(2)}(\phi))^J \right|^2 \right] \quad (3.2)$$

L'efficacité du processus d'orientation non-centrosymétrique p_2 n'intervient donc pas dans la forme de la réponse en polarisation de l'intensité de SHG mais uniquement dans son amplitude. L'équation (3.2) montre que pour une configuration donnée des polarisations d'écriture ($e^{(2)}$), la mesure de l'anisotropie de $I_e^{2\omega}$ fournit le poids relatif de b^1 et b^3 , soit l'anisotropie moléculaire $\rho = \|\beta^3\|/\|\beta^1\|$ [28]. Les composantes sphériques $(e^{(2)})_m^J$ prennent des formes différentes suivant les polarisations des champs à ω et 2ω [56] (les composantes sphériques des champs d'écriture pour différentes configurations de polarisations sont données dans l'Annexe C). Une mesure efficace de ρ nécessite un couplage efficace entre les deux composantes de β et le tenseur d'écriture. Ce couplage a été discuté au cours de la thèse de R. Piron (École Normale Supérieure de Cachan) qui démontre que la configuration où les champs d'écriture sont perpendiculaires est la plus efficace pour mesurer la symétrie moléculaire [53]. La figure 3.7, tirée de la référence [53], présente l'efficacité de ce couplage en fonction de la symétrie moléculaire pour différentes configurations d'écriture.

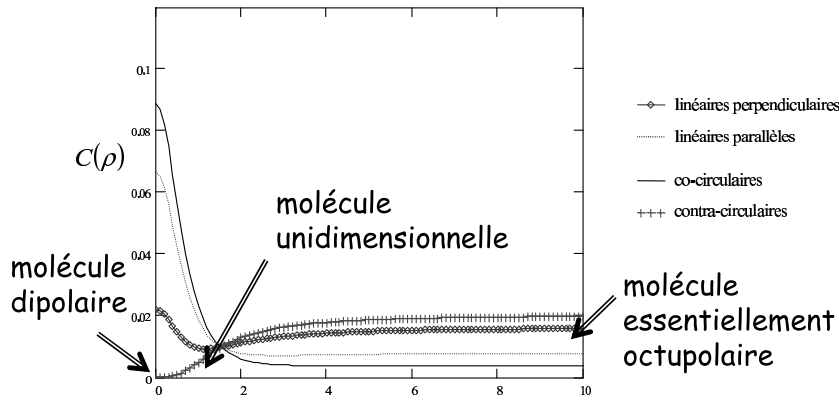


FIG. 3.7 – Efficacité du couplage ($C(\rho)$) entre le tenseur champ d'écriture et l'hyerpolarisabilité quadratique moléculaire en fonction de l'anisotropie moléculaire ρ pour plusieurs configuration de polarisations d'excitation d'après la thèse de R. Piron [53].

Comme expliqué dans le chapitre 2, dans le cas de champs d'écriture ω et 2ω contra-circulaires le tenseur $e^{(2)}$ ne possède qu'une composante octupolaire $e^{(2)3}_{\pm 3}$. Il ne se couple donc qu'à la composante octupolaire de la molécule et ne peut pas permettre la mesure de ρ . Toutefois la particularité d'une telle configuration est la possibilité d'induire une unique composante sphérique de l'hyperpolarisabilité quadratique macroscopique $\chi^{(2)3}_{\pm 3}$ avec :

$$\chi^{(2)3}_3 = -\frac{p_2 N \|\beta\|}{7} \left(\frac{1}{\Lambda} + D \right)^2 \|b^3\|^2 e^{(2)3}_3 \quad (3.3)$$

Ce phénomène est un cas particulier de "filtrage" d'une unique composante sphérique de tenseurs non-linéaires qui a été généralisé au chapitre 2. D'un point de vue plus appliqué, un $\chi^{(2)}$ purement octupolaire ne se couple qu'à la composante octupolaire du champ de lecture $F_e^{(2)}$ et présente une réponse SHG du milieu indépendante à la polarisation du champ de lecture [27].

Dans le cas de champs d'écriture ω et 2ω co-circulaires, le tenseur $e^{(2)}$ est plus fortement dipolaire avec $\|e^{(2)3}\|/\|e^{(2)1}\| = 1/2$ (voir Annexe C). Comme le montre la figure 3.7, cette configuration se couple essentiellement avec la composante dipolaire du tenseur moléculaire β . Ainsi si ρ augmente, l'anisotropie de SHG sera quasiment inchangée et ne fera pas intervenir la composante octupolaire de β de manière significative. Il en est de même pour des champs linéairement polarisés et parallèles où $\|e^{(2)3}\|/\|e^{(2)1}\| = \sqrt{2/3}$ et où le coefficient de couplage $C(\rho)$ décroît fortement avec ρ . Par contre pour des champs ω et 2ω polarisés linéairement perpendiculaires entre eux ($\|e^{(2)3}\|/\|e^{(2)1}\| = 2$), le couplage entre β et $e^{(2)}$ est presque constant quelque soit l'anisotropie de la molécule. Cette configuration présente le meilleur compromis entre efficacité et indépendance à la symétrie moléculaire du couplage tensoriel molécule-champ. Ainsi une augmentation du caractère octupolaire de la molécule pourra être mesurée par analyse en polarisation de l'anisotropie de l'intensité de SHG.

La molécule de DCM a été orientée en utilisant des champs linéairement polarisés parallèles et perpendiculaires. Les réponses en polarisation de l'intensité de SHG pour ces deux configurations sont données sur la figure 3.8 avec un ajustement théorique utilisant l'équation (3.2). Cet ajustement utilise l'expression des tenseurs champs de lecture $F_{X,Y}^{(2)}(\phi)$ en fonction de l'angle ϕ de rotation de la polarisation du champ fondamental qui sont de simples polynômes de $\cos(\phi)$ et $\sin(\phi)$ dont les composantes sphériques sont données dans l'Annexe C. Les données expérimentales permettent d'évaluer l'anisotropie avec des sensibilités très différentes : la configuration parallèle donne $\rho_{DCM} = 0,5 \pm 0,5$ alors que l'analyse du cas perpendiculaire donne $\rho_{DCM} = 0,93 \pm 0,05$.

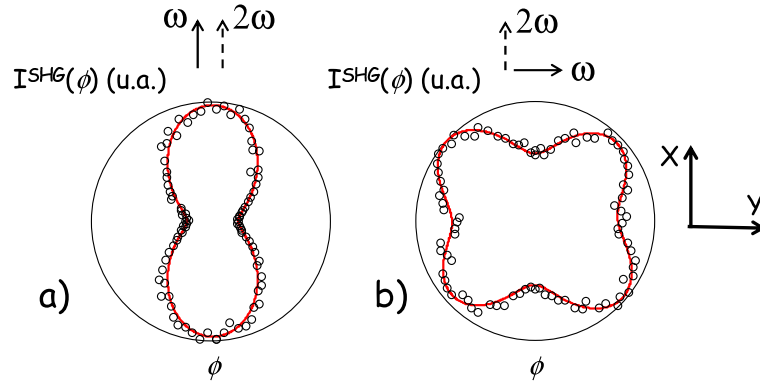


FIG. 3.8 – Réponse en polarisation de l'intensité de SHG d'échantillons de DCM(5%)/PMMA orientés en polarisation parallèles (a) avec $I^\omega = 0,4 J/cm^2$ et perpendiculaires avec $I^\omega = 0,6 J/cm^2$ (b).

L'erreur élevée de la mesure d'anisotropie dans le cas de champs parallèles corrobore la faible sensibilité de cette configuration pour analyser une symétrie moléculaire. En effet pour des champs parallèles, l'orientation non-centrosymétrique de molécules photoisomérisables fournit une intensité de SHG fortement dirigée parallèlement aux champs excitateurs. En présence d'un bruit faible isotrope dans la mesure d'intensité SHG, la mesure de ρ présente une incertitude élevée. La figure 3.9-a montre les anisotropies de SHG d'échantillons orientés pour $\rho = 0,5$ et 1. Ces deux courbes théoriques très semblables expliquent l'incertitude de 0,5 obtenue avec les données expérimentales de la figure 3.8-a. Dans le cas de champs linéaires perpendiculaires, la symétrie du signal de SHG se déforme fortement pour des anisotropies moléculaires différentes. Ainsi un bruit isotrope agit peu sur l'incertitude de la mesure comme on peut le constater sur la figure 3.9-b où il est possible de faire la différence entre la symétrie $\rho = \sqrt{2/3} = 0,816$ et $\rho = 1$ et à fortiori avec $\rho = 0,5$. Nous aurons l'occasion de vérifier ce point au cours du chapitre 7 où nous nous intéresserons à des molécules multipolaires plus complexes.

Une valeur d'anisotropie de $0,93 \pm 0,05$ pour le DCM indique qu'il s'agit d'une molécule proche d'un système unidimensionnel. En effet, le tenseur de susceptibilité quadratique d'une molécule unidimensionnelle ne possède qu'une composante cartésienne β_{zzz} . Le tableau C.2 de l'Annexe C indique que les composantes sphériques de β sont alors β_0^1 et β_0^3 avec :

$$\beta_0^1 = \sqrt{\frac{3}{5}} \beta_{zzz}, \quad \beta_0^3 = \sqrt{\frac{2}{5}} \beta_{zzz}, \quad \rho = \|\beta^3\|/\|\beta^1\| = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,816 \quad (3.4)$$

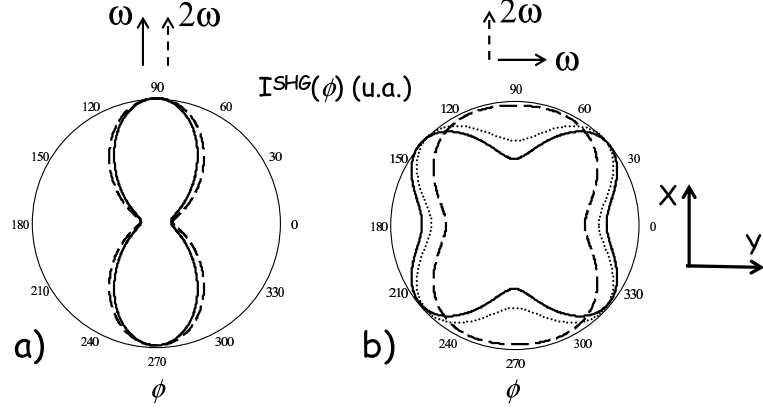


FIG. 3.9 – Anisotropie de SHG en polarisations parallèles (a) pour $\rho=0,5$ (pointillés) et $\rho=1$ (trait plein) et en polarisations perpendiculaires (b) pour $\rho=0,5$ (pointillés), $\rho=0,816$ (points) et $\rho=1$ (trait plein).

La molécule de DCM dont les propriétés non-linéaires à $532nm$ sont essentiellement gouvernées par le transfert de charge entre le groupement donneur amine et le groupement attracteur dicyano peut donc en première approximation être considérée comme une molécule bâtonnet.

En utilisant l'anisotropie mesurée pour le DCM dans l'expression des paramètres impairs de la fonction de distribution, il est possible d'évaluer l'anisotropie $\|f^{J=3}\|/\|f^{J=1}\|$ de la distribution finale. Dans le cas de champs incidents parallèles, ce rapport a été estimé à $\|f^{J=3}\|/\|f^{J=1}\|=0,735$ et à $\|f^{J=3}\|/\|f^{J=1}\|=1,8$ pour des champs perpendiculaires. Cette différence confirme le caractère plus octupolaire du tenseur champ d'écriture pour des champs polarisés linéairement perpendiculaires.

3.2.2 Étude de la contribution centrosymétrique de l'ordre photoinduit

En négligeant les termes de propagation, l'expression de l'intensité de THG s'écrit (voir équation (2.31)) :

$$\begin{aligned}
 I^{THG}(\phi) = & \frac{N^2}{\Lambda^2} \|\gamma\|^2 \left[\left| \left[c_0^0 F_X^{(3)}(\phi)_0^0 \right. \right. \right. \\
 & - \sum_{J=0,2,4} \frac{1+D\Lambda}{2J+1} \left(p_1(a_{abs} \bullet c)^J (e^{(1)} \bullet F_X^{(3)}(\phi))^J + p_3(c_{abs} \bullet c)^J (e^{(3)} \bullet F_X^{(3)}(\phi))^J \right) \left. \right] \right|^2 + \\
 & \left[\left[c_0^0 F_Y^{(3)}(\phi)_0^0 - \sum_{J=0,2,4} \frac{1+D\Lambda}{2J+1} \left(p_1(a_{abs} \bullet c)^J (e^{(1)} \bullet F_Y^{(3)}(\phi))^J + p_3(c_{abs} \bullet c)^J (e^{(3)} \bullet F_Y^{(3)}(\phi))^J \right) \right] \right|^2 \right]
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

où le tenseur c intervenant dans le processus de lecture de l'ordre photoinduit correspond au tenseur normalisé de la susceptibilité cubique de génération de troisième harmonique $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$. L'équation (2.32) devient quant à elle :

$$I^{TPF}(\phi) = \left[(a_{em} \otimes c_{abs})_0^0 F^{2ph}(\phi)_0^0 \sum_{J=0,2,4} \frac{1 + D\Lambda}{2J + 1} \left(p_1 (a_{abs} \bullet (a_{em} \otimes c_{abs}))^J (e^{(1)} \bullet F^{2ph}(\phi))^J + p_3 (c_{abs} \bullet (a_{em} \otimes c_{abs}))^J (e^{(3)} \bullet F^{2ph}(\phi))^J \right) \right] \frac{N}{\Lambda} \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\|, \quad (3.6)$$

où $F^{2ph}(\phi) = F_X^{2ph}(\phi) + F_Y^{2ph}(\phi)$ est le tenseur champ de lecture de fluorescence à deux photons sans analyseur. Dans le cas de la TPF, le tenseur gouvernant le processus de lecture est $Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\gamma_{abs})$ qui correspond à l'absorption simultanée de deux photons ω suivie de l'émission d'un photon de fluorescence.

Ces équations ne se simplifient pas comme dans le cas de l'émission de SHG car les coefficients p_1 et p_3 interviennent avec des poids différents dans la symétrie des émissions de THG et TPF. Ces expressions font intervenir trois termes : le terme isotrope ($J=0$) provenant de la distribution avant orientation et les termes d'absorption à un et deux photons ($J=0, 2, 4$). De plus le coefficient de normalisation Λ est également fonction de p_1 et p_3 et son expression peut être évaluée à partir des composantes sphériques des tenseurs moléculaires et des tenseurs champs d'écriture données en Annexe C. Dans le cas de champs incidents linéairement polarisés, ce coefficient de normalisation s'exprime comme $\Lambda = 16\pi^2[1 - p_1/3 - p_3/5]$. Quand $\mathbf{E}^\omega$ et $\mathbf{E}^{2\omega}$ sont circulaires, $\Lambda = 16\pi^2[1 - (\sqrt{2}p_1)/3 - (\sqrt{8}p_3)/(5\sqrt{3})]$.

Dans un premier temps, nous allons montrer comment l'utilisation des équations (3.5) et (3.6) nous permet une mesure du rapport entre les efficacités d'absorption-réorientation induites à un et deux photons. Nous verrons qu'un simple ajustement théorique des données de THG ou TPF pour une configuration de polarisations d'écriture n'est pas suffisant. Toutefois, il est possible de représenter la fonction $f_s(\Omega)$ induite dans le plan de l'échantillon correspondant aux données expérimentales sans passer par la mesure des paramètres (p_1, p_3) . Pour cela nous utiliserons une décomposition simple de $f_s(\Omega)$ sur les polynômes de Legendre de $\cos(\varphi)$ où φ est l'angle d'Euler défini dans le plan de l'échantillon.

Mesure du rapport des efficacités d'excitation à un et deux photons

Dans le cas de champs circulaires (co- ou contra-) les processus d'absorption à un et deux photons sont isotropes dans le plan de l'échantillon ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}$) (l'axe de propagation $\mathbf{Z}$ de la lumière est un axe de libre-rotation du système). Par conséquent

les émissions de fluorescence et de THG vont être isotropes dans le plan. Par contre pour des polarisations d'excitation parallèles à $\mathbf{X}$, la distribution induite est isotrope dans le plan $(\mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ mais est anisotrope dans le plan de l'échantillon. Nous allons voir par la suite quelles informations sur la distribution finale peuvent être déduites des réponses en polarisations des intensités de THG et TPF dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ pour les différentes configurations d'écriture.

Mesure du blanchiment photoinduit

La figure 3.10 présente les réponses en polarisation des intensités de THG et TPF mesurées pour des échantillons de DCM(5%)/PC photo-orientés avec des champs linéaires parallèles. Les différentes courbes correspondent à des conditions d'énergie variées. Nous retrouvons bien dans la figure 3.10 que les anisotropies de THG et TPF sont perpendiculaires aux polarisations des champs. La symétrie de libre rotation autour de $\mathbf{X}$ de la distribution induite avec des champs parallèles à $\mathbf{X}$ permet d'évaluer le blanchiment photoinduit des chromophores en intégrant le signal de fluorescence final (proportionnel au nombre final de molécules) et en le comparant au signal de fluorescence initial.

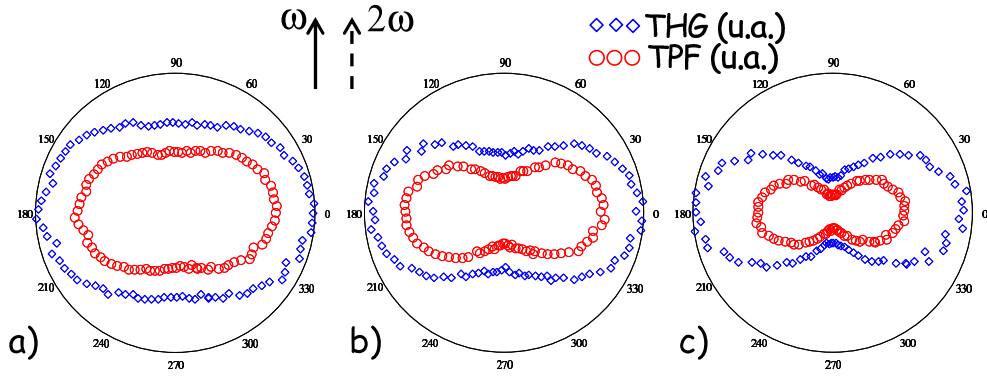


FIG. 3.10 – Réponses en polarisation des intensités de THG et TPF pour des champs parallèles avec $I^{2\omega} = 0,3mJ/cm^2$, $I^\omega = 0.5J/cm^2$ (a), avec $I^{2\omega} = 0,3mJ/cm^2$, $I^\omega = 1J/cm^2$ (b) et avec $I^{2\omega} = 1,5mJ/cm^2$, $I^\omega = 1J/cm^2$ (c). Les trois courbes ne sont pas à la même échelle et ne mettent pas en évidence l'augmentation du photoblanchiment avec les intensités incidentes.

Le même calcul peut être effectué à partir du signal de THG en prenant garde à la dépendance de ce signal en N^2 (si N est le nombre de molécules). De plus les autres éléments du montage étant susceptible d'émettre du troisième harmonique (substrat, polymère...), les signaux de THG mesurés sont à corriger à l'aide d'un

échantillon dépourvu de DCM et préparé dans les mêmes conditions de centrifugation. Le signal mesuré avec l'échantillon de référence aux conditions d'intensité de sonde ($I^\omega = 0,3 J/cm^2$) donne un signal de THG négligeable par rapport aux échantillons dopés en DCM avant orientation. Après orientation avec des intensités incidentes élevées comme dans le cas de la figure 3.10-c où le photoblanchiment vaut 99%, le troisième harmonique généré par les éléments du montage atteint 2% du signal final et suffit à influencer la sonde des paramètres pairs de la fonction de distribution. Les signaux de fluorescence d'un échantillon de DCM (0,4%/PC) avant et après orientation sont donnés sur la figure 3.11 avec des champs parallèles pour lesquels $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$ et $I^\omega = 0,6 J/cm^2$. Les anisotropies de TPF sont ajustées par une fonction en $A_0 + A_2 \cos(2\phi) + A_4 \cos(4\phi)$ et la photodestruction est évaluée à $61\% \pm 4\%$. L'incertitude sur la photodestruction découle essentiellement des incertitudes sur les mesure des intensités de TPF initiales et finales et non de l'ajustement théorique.

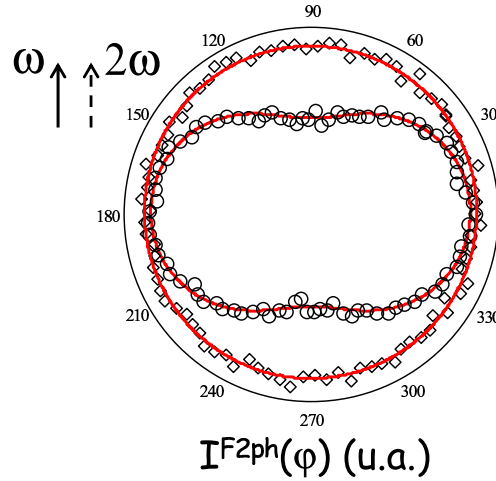


FIG. 3.11 – Réponses en polarisation de l'intensité de TPF avant (losanges) et après (cercles) orientation d'un échantillon DCM(0,4%)/PC pour $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$ et $I^\omega = 0,6 J/cm^2$ avec ajustements théoriques (traits continus).

Cette évaluation du photoblanchiment permet d'évaluer le coefficient de normalisation Λ en fonction de D . Le terme isotrope de la fonction de distribution finale s'exprime en intégrant l'expression de $f(\Omega)$ donnée par l'équation (2.24) :

$$f_{00}^0 = \frac{1}{16\pi^2} - D \left(1 - \frac{\Lambda}{16\pi^2} \right) \quad (3.7)$$

Avec le blanchiment d'une fraction $\mathcal{F}$ de chromophores, le terme isotrope de la fonction de distribution finale est ici égal au terme isotrope de la fonction de distribution

initiale $1/(16\pi^2)$ multiplié par $(1-\mathcal{F})$ et donc :

$$D(16\pi^2 - \Lambda) = \mathcal{F} \quad (3.8)$$

L'analyse des données expérimentales de THG et TPF nécessite la connaissance des composantes sphériques des susceptibilités cubiques de THG et d'absorption à deux photons ainsi que celles de la susceptibilité d'émission d'un photon. En supposant la molécule de DCM unidimensionnelle, les composantes cartésiennes des susceptibilités linéaires et cubiques se limitent à la composante selon l'axe moléculaire $\mathbf{z}$ et les composantes sphériques sont données par l'équation (2.15). En ce qui concerne le tenseur $a \otimes c$ gouvernant l'émission de fluorescence à deux photons, les composantes sphériques sont les suivantes :

$$(a \otimes c)_0^0 = \frac{1}{\sqrt{7}}, \quad (a \otimes c)_0^2 = 2\sqrt{\frac{5}{42}}, \quad (a \otimes c)_0^4 = 2\sqrt{\frac{6}{77}}, \quad (a \otimes c)_0^6 = 8\sqrt{\frac{2}{1913}} \quad (3.9)$$

Les tenseurs qui gouvernent la TPF, $\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$ et $\alpha(-\omega_F, \omega_F)$, font intervenir les même états électroniques que $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$. L'hypothèse d'une molécule unidimensionnelle pour le DCM, déduite de l'analyse des signaux de SHG peut donc être utilisée pour l'analyse de la fluorescence à deux photons. Toutefois, les composantes $(a \otimes c)_m^J$ de l'équation (3.9) sont obtenues en supposant que les dipôles d'absorption et d'émission du DCM sont colinéaires alors que la relaxation non-radiative de l'état excité vers l'état luminescent s'accompagne toujours d'un angle non-nul entre ces deux dipôles [112].

Dans le cas de la susceptibilité cubique de génération de troisième harmonique, $\gamma(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$, l'hypothèse d'unidimensionnalité signifie que les états électroniques résonnants à 3ω ne font intervenir que des transitions colinéaires à $\mathbf{z}$. Dans le cas du DCM, les transitions électroniques résonnantes à $3\omega = 355nm$ correspondent à des déplacement d'électrons entre les groupements donneur et accepteur qui sont effectivement dirigés selon $\mathbf{z}$ (les transitions électroniques internes aux noyaux benzéniques sont quant à elles résonnantes vers $250nm$).

Analyse de la réponse en polarisation de l'intensité de TPF avec des champs incidents parallèles

En utilisant ces composantes sphériques pour analyser les réponses en polarisation des intensités de TPF ou de THG après orientation par une excitation avec des champs parallèles, il n'est pas possible d'évaluer précisément des valeurs expérimentales de p_1 et p_3 à partir des équations (3.5) et (3.6). En effet comme les absorptions à un

et deux photons ont des dépendances angulaires semblables (voir figure 3.12), il est difficile de différencier leurs effets sur les courbes expérimentales.

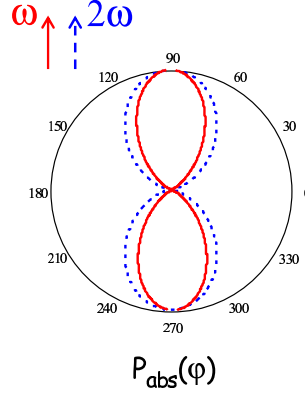


FIG. 3.12 – Probabilités d'absorption à un (pointillés) et deux (trait plein) photons pour des champs parallèles et un molécule unidimensionnelle.

L'ajustement théorique des réponses en polarisation expérimentales de la figure 3.10 permet uniquement d'évaluer l'importance des termes dépendant de (p_1, p_3) vis-à-vis du terme isotrope initial (c_0^0). Il est ainsi possible d'évaluer le coefficient $p_1(1 + D\Lambda) + p_3(1 + D\Lambda)$. L'analyse des données de la figure 3.11 à partir de l'équation (3.6) permet d'estimer $(p_1 + p_3)(1 + D\Lambda) = 0,7 \pm 0,05$. Il est important de noter qu'il est possible d'ajuster ces données expérimentales avec n'importe quelle valeur du rapport p_1/p_3 entre 0 et $+\infty$ (c'est à dire même en annulant l'excitation à un ($p_1 = 0$) ou à deux photons ($p_3 = 0$)).

Analyse de la réponse en polarisation de l'intensité de TPF avec des champs incidents perpendiculaires

Dans le cas de champs d'excitation linéaires perpendiculaires, les excitations à un et deux photons sont en compétition pour les directions de réorientation photoinduite. En effet si $\mathbf{E}^\omega$ est dirigé selon $\mathbf{X}$, l'excitation à deux photons va avoir tendance à ramener les chromophores selon $(\mathbf{Y}, \mathbf{Z})$. De même si $\mathbf{E}^{2\omega}$ est dirigé selon $\mathbf{Y}$, la réorientation induite à un photon va ramener les chromophores selon $(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$. Par conséquent, même si les deux excitations entraînent une réorientation des molécules selon $\mathbf{Z}$, il va y avoir compétition au niveau de l'anisotropie de la distribution dans le plan de l'échantillon $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$. Ainsi si l'excitation à deux photons est plus probable, un pourcentage supérieur de molécules seront réorientées selon $\mathbf{Y}$ et inversement. La mesure des réponses en polarisation des intensités de THG ou TPF dans $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ doit pouvoir nous permettre de remonter au rapport p_1/p_3 . Cependant, en pratique, l'ajustement théorique

de p_1/p_3 n'est pas précis sans la connaissance de $p_1(1 + D\Lambda) + p_3(1 + D\Lambda)$.

Ainsi, on choisira d'orienter un échantillon avec des champs linéaires parallèles puis des champs linéaires perpendiculaires avec les mêmes intensités d'excitation. Il est alors possible d'évaluer les coefficients $p_1(1 + D\Lambda) + p_3(1 + D\Lambda) = \mathcal{A}$ et $p_1/p_3 = \mathcal{K}$ avec une incertitude raisonnable. Ceci suppose toutefois que les coefficients (p_1, p_3) sont les mêmes pour les deux configurations d'écriture. Or pour une excitation avec des champs parallèles, les réorientations moléculaires dues aux excitations à un et deux photons sont additives alors que dans le cas de champs perpendiculaires, ces deux processus sont compétitifs dans le plan de l'échantillon. L'estimation d'un rapport p_1/p_3 ne fournit donc ici qu'un ordre de grandeur.

La figure 3.13 représente les réponses en polarisation des intensité de TPF d'un échantillon de DCM(0,4%)/PC orienté en champs parallèles (a) et perpendiculaires (b) avec $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$ et $I^\omega = 0,6 J/cm^2$, c'est à dire les mêmes conditions d'énergie que sur la figure 3.11.

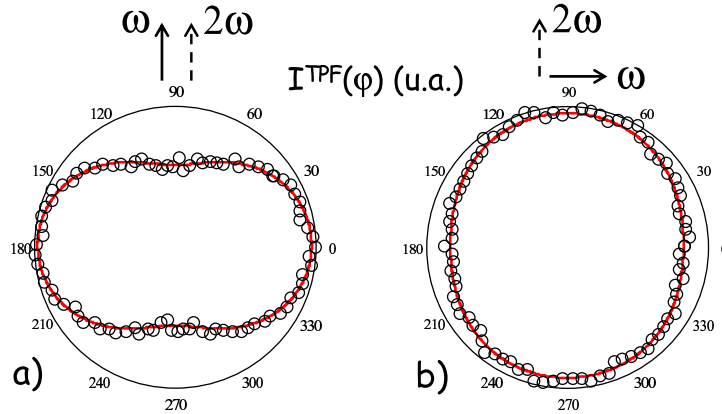


FIG. 3.13 – Réponses en polarisation de l'intensité de fluorescence à deux photons pour des champs incidents linéairement polarisés parallèles (a) et perpendiculaires (b) de mêmes intensités $I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$ et $I^\omega = 0,6 J/cm^2$. Les intensités maximales ont été normalisées.

Les données de la figure 3.13-a ont permis d'évaluer $(p_1 + p_3)(1 + D\Lambda)$ à $0,7 \pm 0,05$. L'utilisation de cette estimation dans l'ajustement des données de la figure 3.13-b permet d'évaluer le rapport entre les efficacités d'absorption à un et deux photons avec $p_1/p_3 = 0,52 \pm 0,08$. Dans ce cas précis, les valeurs obtenues signifient que le processus d'excitation-réorientation à deux photons est plus probable qu'à un photon. L'incertitude donnée sur l'évaluation de p_1/p_3 ne correspond qu'à l'incertitude de l'ajustement et ne prend pas en compte les incertitudes liées au modèle stationnaire

employé.

Estimation des coefficients p_1 et p_3 ?

Dans le cas de champs linéairement polarisés, l'expression de Λ en fonction de p_1 et p_3 est connue. La mesure du photoblanchiment et l'équation (3.8) permettent à priori l'évaluation de p_1 , p_3 et D en résolvant un système de trois équations à trois inconnues :

$$\begin{aligned} D16\pi^2\left(\frac{p_1}{3} + \frac{p_3}{5}\right) &= \mathcal{F} \\ (p_1 + p_3)\left[1 + D16\pi^2\left(1 - \frac{p_1}{3} - \frac{p_3}{5}\right)\right] &= \mathcal{A} \\ p_1 &= \mathcal{K}p_3 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Les limites du modèle stationnaire sont atteintes dans la résolution du système d'équations (3.10) à partir des données expérimentales présentées sur les figures 3.11 et 3.13 : $\mathcal{F} = 0,6$; $\mathcal{A} = 0,7$; $\mathcal{K} = 0,52$. Dans ce cas, l'unique solution est physiquement aberrante : $p_1 = -1,5$; $p_3 = -2,9$; $D = -3,5 \cdot 10^{-3}$. Ce résultat montre bien que le modèle utilisé ici ne peut permettre une évaluation précise des efficacités des différents processus d'orientation et de blanchiment. Les limites du modèle stationnaire découlent de l'aspect dynamique des processus d'orientation. En effet si initialement la distribution des molécules soumises à la photoexcitation est isotrope, à mesure de l'avancement de la redistribution angulaire, l'isotropie est brisée. Par conséquent le milieu subissant une excitation anisotrope est lui-même anisotrope. La dépendance linéaire de $f(\Omega)$ en p_1 , p_2 et p_3 est donc une approximation importante. De plus, comme nous le verrons au chapitre 5, blanchiment et réorientation ont des constantes de temps distinctes. Une dépendance du même ordre en p_i de ces deux processus est donc également une approximation. On remarque d'ailleurs que la solution du système (3.10) devient physiquement viable (p_1 et p_3 compris entre 0 et $\mathcal{A}$) pour une destruction inférieure à 15%. Le modèle stationnaire ne peut donc pas décrire simultanément l'anisotropie de l'ordre induit et l'amplitude du blanchiment.

Toutefois, les données expérimentales de TPF ont permis d'évaluer le blanchiment photoinduit et un ordre de grandeur de p_1/p_3 . Ces données permettent ensuite de donner une représentation caractéristique de $f_s(\Omega)$ pour n'importe quelle configuration de polarisation d'écriture. Ainsi pour le couple d'intensités d'excitation ($I^{2\omega} = 300 \mu J/cm^2$, $I^\omega = 0,6 J/cm^2$) de l'expérience précédente, nous donnons sur la figure A.3 les représentations tridimensionnelles de $f_s(\Omega)$ pour des champs parallèles (de symétrie $C_{\infty v}$), perpendiculaires et circulaires (la différence entre co- et contre-circulaires n'apparaît que dans le terme d'interférence qui fait intervenir les deux champs en même temps) comparées à la fonction de distribution initiale isotrope.

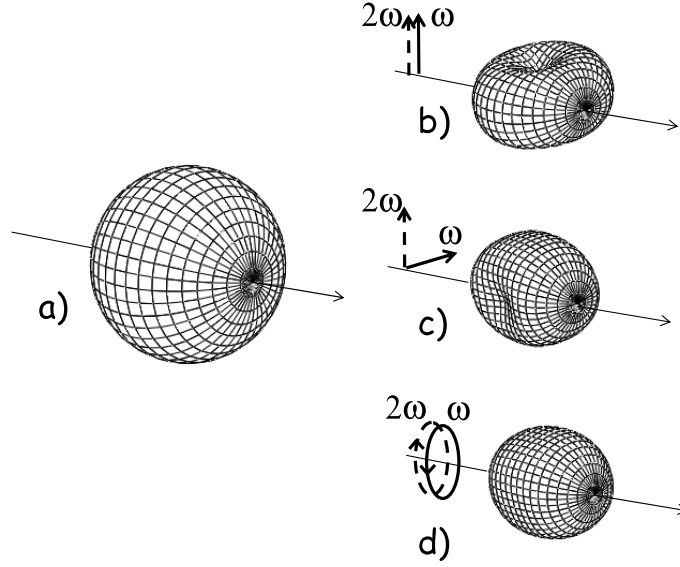


FIG. 3.14 – Représentations tridimensionnelles de $f_s(\Omega)$ avant (a) et après orientations avec des champs parallèles (b), perpendiculaires (c) et circulaires (d). Les intensités I^ω et $I^{2\omega}$ correspondent à celles de la figure 3.13.

Représentation de la partie centrosymétrique de la fonction de distribution dans le plan de l'échantillon

Associer expérimentalement un rapport p_1/p_3 à chaque couple d'intensités $(I^\omega, I^{2\omega})$ permet d'obtenir une représentation tridimensionnelle approximative de $f_s(\Omega)$ pour les différentes configurations de polarisations d'écriture dans les limites du modèle stationnaire utilisé. Toutefois il est possible d'obtenir une représentation directe de la partie centrosymétrique de la fonction de distribution ($f_s(\Omega)$) dans le plan de l'échantillon sans utiliser de modèle décrivant la distribution finale attendue à partir de la symétrie des processus d'orientation. Il est ainsi possible de s'affranchir des paramètres p_1 et p_3 . Il suffit pour cela de comparer les signaux expérimentaux à des intensités de THG et TPF émises par une distribution de référence judicieusement paramétrée. Dans un plan et pour une molécule unidimensionnelle, la fonction de distribution ne nécessite qu'un angle φ pour être paramétrée (l'angle formé entre l'axe de plus haute symétrie de la distribution et la direction définissant la molécule). De plus, il est inutile que cette distribution présente des ordres orientationnels supérieurs à $J=4$ car expérimentalement nous n'induisons pas de symétries d'ordre plus élevé. La décomposition sphérique de la fonction de référence $g_s(\varphi)$ peut donc se limiter aux polynômes de Legendre de $\cos(\varphi)$ jusqu'à l'ordre 4 avec :

$$g_s(\varphi) = g^0 + g^2 P^2(\cos(\varphi)) + g^4 P^4(\cos(\varphi)), \quad (3.11)$$

où $P^J(\cos(\varphi))$ est le polynôme de Legendre d'ordre J (les expressions des 5 premiers P^J sont données dans l'Annexe D). La comparaison des réponses en polarisation des intensités de THG et TPF expérimentales et théoriques permet d'évaluer des paramètres g^J adaptés. L'orthogonalité de la base des polynômes de Legendre assure l'unicité de ces paramètres d'ajustement.

Comme on étudie la distribution dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$, l'expression (3.11) sous-entend que l'axe de plus haute symétrie de la distribution est dans le plan de l'échantillon. Or les composantes sphériques des tenseurs champs de lecture $F_{X/Y}^{(3)}(\varphi)$ et $F^{2ph}(\varphi)$ ont été évaluées avec l'axe de plus haute symétrie $\mathbf{Z}$ comme axe de propagation de la lumière. Pour pouvoir utiliser les expressions des composantes sphériques des champs de lecture données dans l'Annexe C, il suffit d'exprimer la fonction $g_s(\varphi)$ dans le repère du laboratoire. Pour cela on effectue une rotation de $\pi/2$ du repère comme expliqué dans l'Annexe D. La rotation des polynômes de Legendre dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ est évaluée à partir des expressions générales données dans le paragraphe 1.2.3 soit $R_\Omega(P(\cos\varphi))_m^J = P^J(\cos\varphi)D_{0m}^J(\pi/2, 0, 0)$ avec $-J \leq m \leq J$. $g_s(\varphi)$ s'exprime donc dans le repère du laboratoire en fonction des coefficients g_m^J avec :

$$g_m^J = D_{0m}^J\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right) g^J \quad (3.12)$$

Les coefficients $D_{0m}^J(\pi/2, 0, 0)$ sont évalués dans l'Annexe D ainsi que les intensités de THG et TPF (équations D.4). Ces formules permettent d'effectuer un ajustement théorique des données expérimentales de la figure 3.10 avec les g^J comme paramètres et de comparer les résultats obtenus par THG et TPF. Les ajustements théoriques sont représentés sur la figure 3.15 ainsi que les fonctions $g_s(\varphi)$ ayant servies pour les ajustements ($g_s^{THG}(\varphi)$ et $g_s^{TPF}(\varphi)$ respectivement pour la THG et la TPF). Dans cette figure, les signaux de THG sont corrigés du troisième harmonique isotrope généré par le montage (voir plus haut).

En pratique une incertitude non-négligeable est observée pour l'évaluation des coefficients (g^0, g^2, g^4). En effet pour un terme isotrope g^0 fixé, une diminution de g^2 associée à une augmentation de g^4 fournit des fonctions de distribution $g_s(\varphi)$ similaires. C'est pourquoi dans la figure 3.15, nous avons préféré donner une représentation graphique "moyenne" des fonctions $g_s(\varphi)$ plutôt que de donner les paramètres de l'ajustement avec des erreurs élevées.

Les fonctions $g_s^{TPF}(\varphi)$ et $g_s^{THG}(\varphi)$ évaluées respectivement à partir des signaux de fluorescence et de THG grâce aux expressions théoriques de l'Annexe D ne sont pas identiques sauf pour la figure 3.15-c. Pour les cas -a et -b où les énergies d'excitation sont plus faibles, les fonctions $g_s^{THG}(\varphi)$ évaluées à partir des données de THG sont

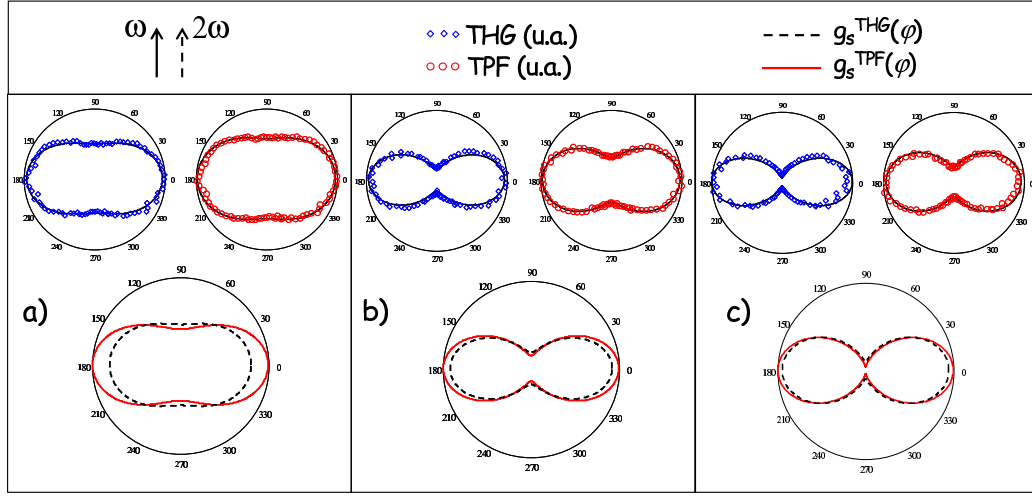


FIG. 3.15 – Ajustements théoriques (traits continus) des anisotropies expérimentales de THG et TPF données figure 3.10 et fonctions $g_s(\varphi)$ ayant servies pour l’ajustement des signaux de THG (pointillés) et de TPF (traits continus).

plus isotropes que celles obtenues avec les signaux de TPF. Ceci est probablement dû au transfert résonnant d’excitation de type Förster ou FRET qui apparaît dans le cas d’échantillons concentrés en chromophores et qui influence l’émission de fluorescence. Comme nous l’expliquerons dans le chapitre 4, le FRET tend à surestimer l’anisotropie de $f_s(\Omega)$ dans les signaux de TPF. Cette dernière remarque signifie que la génération cohérente de troisième harmonique est une technique plus sûre de mesure d’ordres orientationnels si l’on prend garde à calibrer les signaux de TH générés par les éléments du montage et le substrat des échantillons. Les molécules blanchies peuvent également générer du troisième harmonique résiduel. La figure 3.15-c montre toutefois que cette THG est négligeable.

En l’absence de calibration, les fonctions $g_s^{THG}(\varphi)$ évaluées à partir des données expérimentales brutes seraient cette fois plus isotropes que la distribution réelle. Ainsi pour des échantillons peu concentrés (comme pour la figure 3.15-c après photoblanchiment), l’étude de la fluorescence permet de s’affranchir de l’étude d’un échantillon de référence et des incertitudes expérimentales que cela implique.

Dans le cas de champs d’excitation linéaires parallèles, la connaissance de $g_s(\varphi)$ dans le plan de l’échantillon suffit pour représenter $f_s(\Omega)$ grâce à la libre rotation de la distribution orientationnelle autour de l’axe commun de polarisation. Pour les autres configurations, il serait possible d’étudier l’anisotropie de THG ou de TPF dans les plans $(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$ ou $(\mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ en tournant l’échantillon de $\pi/2$. Comme l’émission de TPF est omnidirectionnelle, il serait également envisageable de collecter simultanément

l'émission de fluorescence parallèlement et perpendiculairement au plan de l'échantillon.

3.2.3 Fonction de distribution totale : paramètres d'optimisation des propriétés optiques de l'échantillon

Pour visualiser la fonction de distribution totale, il faut pouvoir comparer les composantes paires et impaires de $f(\Omega)$. Comme indiqué dans l'équation (2.13), les coefficients p_i ne sont pas indépendants car l'excitation non-centrosymétrique provient de l'interférence des absorptions à un et deux photons.

Relation entre les efficacités d'absorption-réorientation

Nous rappelons l'équation (2.13) pour une excitation à un et deux photons :

$$p_2^2 = p_1 p_3 \left[\frac{\Phi_2^2}{\Phi_1 \Phi_3} \frac{\|Im(\beta)\|^2}{\|Im(\alpha)\| \|Im(\gamma)\|} \right] \cos^2(\Delta k Z + \Delta \Psi) \quad (3.13)$$

Les rendements Φ_i font intervenir le couplage non-radiatif entre les états électroniques excités et les états photoisomères. Ce couplage étant à priori indépendant du phénomène d'excitation (en tout cas dans un système non-centrosymétrique), on peut en première approximation supposer que $\Phi_2^2/\Phi_1\Phi_3=1$. Le rapport moléculaire $\|Im(\beta)\|^2/\|Im(\alpha)\| \|Im(\gamma)\|$ est de plus accessible expérimentalement. C. Fiorini *et al* expriment ce rapport dans la référence [29] en utilisant un modèle à deux niveaux pour la molécule de *DR1* et expliquent que p_2 doit présenter un optimum vis-à-vis du rapport $p_1/p_3 \propto I^{2\omega}/(I^\omega)^2$ correspondant à $p_1=p_3$. Cependant, ce phénomène apparaît uniquement s'il y a saturation de l'excitation avec $p_1 + p_2 + p_3 = C$ où C est une constante. Associée à l'équation (3.13), cette condition donne l'évolution de (p_1, p_2, p_3) en fonction de p_1 représentée sur la figure 3.16 (avec $C=1$ et $(\|Im(\beta)\|^2/\|Im(\alpha)\| \|Im(\gamma)\|) \cos^2(\Delta k Z + \Delta \Psi)=0,5$).

La figure 3.16 vérifie bien que l'optimum de p_2 est obtenu pour $p_1=p_3$. La mesure du maximum d'intensité SHG à la fin de l'orientation a permis de vérifier expérimentalement l'existence d'un maximum de p_2 dans la référence [29]. Toutefois, quelle est la signification de cette condition de saturation? Pour des énergies d'excitation de $I^{2\omega} = 1 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^\omega = 1 \text{ J/cm}^2$ (déjà assez élevées), le nombre de photons par impulsion au niveau de l'échantillon est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{15} \text{ photons/cm}^2$ à 2ω et de $5 \cdot 10^{18} \text{ photons/cm}^2$ à ω . Les sections efficaces d'absorption à un et deux photons de molécules polyéniques donneur-accepteur sont de l'ordre de $\sigma_{1ph} \approx 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{photon}$

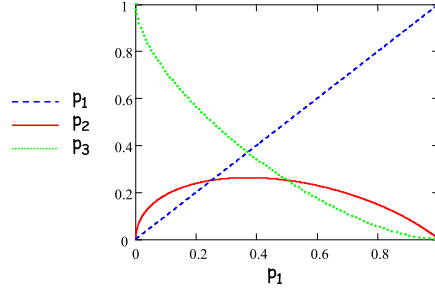


FIG. 3.16 – Variations de (p_1, p_2, p_3) en fonction de p_1 pour $C = 1$ et $(\|\beta\|^2/\|\alpha\|\|\gamma\|)\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 0, 5$.

[ref] et $\sigma_{2ph} \approx 40 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ [41]. Dans le cas de l'excitation à un photon, pendant chaque impulsion, la population de l'état excité atteint donc 25%. Notons N le nombre de molécules dans la zone excitée. Avec un laser possédant des impulsions de 22 ps et un taux de répétition de 10 Hz , l'excitation à deux photons entraîne une absorption d'environ $5N$ photons à chaque impulsion [113]. Donc l'absorption à deux photons peuple l'état excité à hauteur de 25% pendant la durée de l'impulsion (2 photons par processus d'absorption). Avec ces intensités, le milieu est donc proche de la saturation *pendant l'impulsion*. Par contre en prenant en compte la durée de vie de l'état excité (environ une nanoseconde) nettement plus courte que le délai entre deux impulsions, la saturation moyenne de la transition est négligeable ($2,5 \cdot 10^{-9} N$ molécules dans l'état excité par chemin d'excitation) ce qui corrobore le formalisme perturbatif utilisé pour décrire l'interaction molécule-champs. Nous aurons l'occasion au cours du chapitre 5 d'observer l'apparition de la saturation en photons du milieu en augmentant les intensités d'excitation.

Pour pouvoir donner une représentation caractéristique de la fonction de distribution orientationnelle totale, nous introduisons un poids relatif entre les ordres orientationnels pairs et impairs. Nous donnons dans la figure 3.17 la fonction de distribution totale pour les données expérimentales présentées sur la figure 3.10-a et en supposant par exemple que $\|f^{J=1}\|/\|f^{J=0}\| = 0, 2$. Comme les champs sont parallèles, les composantes impaires de la fonction de distribution respectent $\|f^{J=3}\|/\|f^{J=1}\| = 0, 735$. Les composantes paires obtenues en exprimant $f_s(\Omega)$ sur les polynômes de Legendre dans la figure 3.15-b sont : $\|f^{J=2}\|/\|f^{J=0}\| = 0, 65$ et $\|f^{J=4}\|/\|f^{J=0}\| = 0, 03$.

Optimisation de l'intensité de SHG en parallèle de l'anisotropie de TPF

Comme nous l'avons expliqué, la référence [29] démontre que l'intensité de SHG photoinduite présente un optimum pour un rapport donné des intensités à ω et 2ω .

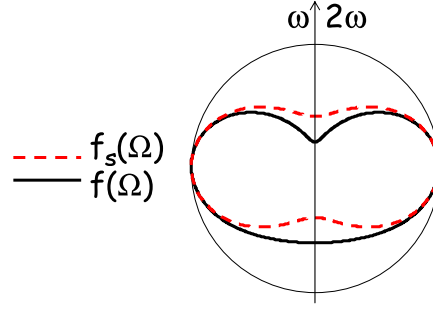


FIG. 3.17 – Fonctions de distribution orientationnelle symétrique ($f_s(\Omega)$) et totale ($f(\Omega)$) d'un échantillon DCM(5%)/PC. Les champs d'excitation sont parallèles avec $I^{2\omega} = 0,3mJ/cm^2$, $I^\omega = 0.5J/cm^2$. Le facteur $\|f^{J=1}\|/\|f^{J=0}\| = 0,2$ a été choisi pour mettre en évidence la non-centrosymétrie de la distribution totale.

Dans la figure 3.18, nous donnons également l'évolution de la norme du $\chi^{(2)}$ photoinduit mais aussi de l'anisotropie de la réponse de TPF en fonction du rapport $I^{2\omega}/(I^\omega)^2 \propto p_3/p_1$. Dans ces expériences, l'échantillon est du DCM(0,4%)/PC et les champs d'excitation sont parallèles à $\mathbf{X}$. L'efficacité de SHG est évaluée en divisant l'intensité maximale de SHG mesurée par l'intensité du champ fondamental au carré. L'anisotropie de fluorescence correspond au rapport entre l'intensité de TPF selon $\mathbf{Y}$ et selon $\mathbf{X}$ à la fin de l'expérience soit $I^{TPF}(\phi=\pi/2)/I^{TPF}(\phi=0)$. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure des intensités des champs fondamental et harmonique due à l'instabilité du laser.

L'évolution de l'efficacité de la SHG photoinduite en fonction de $I^{2\omega}/(I^\omega)^2$ présente bien un optimum. Toutefois elle ne suit pas l'évolution attendue à partir de l'équation 3.13 en conditions de saturation (ajustement en trait continu sur la figure 3.18). Cette différence est due au blanchiment photoinduit qui empêche l'intensité de SHG d'atteindre sa valeur optimale. En effet comme on peut le voir sur la figure 3.5-b, pour une intensité harmonique élevée, l'intensité de SHG commence à diminuer à cause de la photodestruction après seulement $2min$ d'excitation alors qu'elle atteint son maximum en général après une durée expérimentale d'une heure. En se bornant à étudier le maximum du $\chi^{(2)}$ photoinduit, l'efficacité du chemin interférentiel d'excitation va être sous-estimée. En faisant intervenir la diminution de l'efficacité SHG avec le blanchiment comme une exponentielle décroissante de p_1 ($C = C_0 e^{-Ap_1}$), on obtient un ajustement légèrement meilleur de la courbe 3.18 (ajustement en trait pointillé). Toutefois une étude précise de l'évolution de p_2 en fonction de p_1/p_3 nécessite un modèle dynamique que nous introduirons au chapitre 5.

Le fait de présenter en parallèle l'évolution de l'efficacité de SHG et de l'anisotropie

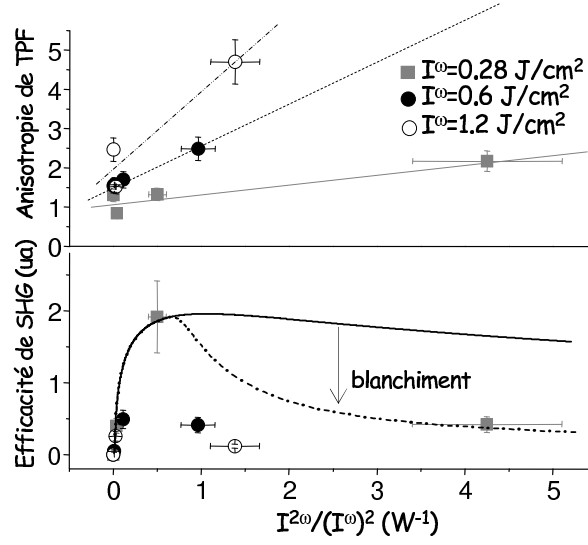


FIG. 3.18 – Évolutions de l'efficacité de génération de second harmonique et de l'anisotropie de fluorescence en fonction de $I^{2\omega}/(I^\omega)^2$. L'intensité à ω vaut soit $I^\omega = 0,28 J/cm^2$ (carrés), soit $I^\omega = 0,6 J/cm^2$ (cercles pleins), soit $I^\omega = 1,2 J/cm^2$ (cercles vides). Les ajustements théoriques de l'efficacité de SHG sans (trait continu) et avec (pointillés) blanchiment sont obtenus à partir des équations décrites dans le texte. Les droites ajustant l'évolution des anisotropies de TPF sont tracées à la main.

de fluorescence permet de mettre en évidence la relation entre les efficacités des trois chemins d'excitation. Les anisotropies de TPF ont été rassemblées par intensités I^ω égales pour montrer qu'à I^ω fixé, $I^{TPF/Y}/I^{TPF/X}$ varie linéairement avec $I^{2\omega}$ (évolution schématisée par des traits sur la figure 3.18). Les erreurs expérimentales vis-à-vis de la linéarité proviennent de la difficulté à recouvrir parfaitement les zones d'écriture et de lecture entre les deux étapes du montage expérimental représentées sur la figure 3.2. Une erreur de recouvrement tend à rendre plus isotrope l'intensité de TPF mesurée puisque l'échantillon autour de la zone orientée est isotrope. La figure 3.18 montre que pour une anisotropie voulue de la partie centrosymétrique de $f(\Omega)$, il existe un rapport p_1/p_3 permettant d'obtenir une non-centrosymétrie optimisée. L'optimisation de p_2 nécessite notamment le contrôle de la phase relative des champs pour obtenir $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1$ [29, 53].

Le paramètre limitant l'optimisation à la fois de l'intensité de SHG et de l'anisotropie de TPF est le blanchiment photoinduit. Nous allons voir dans le chapitre suivant que le choix adapté de la concentration en chromophores du milieu permet d'obtenir la fonction de distribution voulue en réduisant le processus de photodestruction.

Une méthode d'optimisation des paramètres impairs de la fonction de distribution

induite par des champs parallèles a été proposée récemment par une équipe chinoise [114]. X. Yu *et al* proposent d'exciter les molécules orientées dans le plan $(\mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ orthogonalement aux champs incidents dirigés selon $\mathbf{X}$ par un champ résonnant continu dont la polarisation est dirigée selon $\mathbf{Y}$. Cette excitation centrosymétrique supplémentaire va induire une réorientation de chromophores dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Z})$. Une partie de ces molécules vont à nouveau pouvoir être excitées par la conjonction des ondes à ω et 2ω pour intervenir dans la non-centrosymétrie induite. Cette technique modifie les paramètres d'ordre pairs de la distribution en augmentant l'anisotropie dans la direction $\mathbf{Z}$ mais conserve la dépendance en polarisation de l'émission de SHG en amplifiant son intensité.

Techniques d'optimisation de l'intensité de SHG (indépendamment des réponses de THG et TPF)

Les résultats expérimentaux de plusieurs équipes de recherche ont montré qu'il est possible d'optimiser l'intensité de SHG induite sans influencer la symétrie de la fonction de distribution orientationnelle. Un paramètre primordial de la non-linéarité macroscopique est le nombre de molécules prises en compte. En particulier, l'utilisation d'un milieu épais plutôt qu'une couche mince devrait permettre d'augmenter l'intensité de SHG. De plus comme expliqué au chapitre 2, la non-linéarité induite par orientation tout-optique est structurée spatialement selon la condition de quasi-accord de phase (QPM) à la fréquence d'excitation. Toutefois l'absorption des molécules à la fréquence résonnante d'excitation empêche une orientation efficace sur une épaisseur supérieure au micron. Différentes tentatives d'orientation non-centrosymétrique hors-résonance ont alors été menées. La première démonstration expérimentale a été effectuée sur un barreau massif de paranitroaniline-MMA greffé résonnant à $390nm$ et excité à $532nm$ [115]. L'orientation d'un tel système a été attribuée à l'interférence d'une excitation à deux ($\omega + 2\omega$) et à trois photons ($\omega + \omega + \omega$) mais la non-linéarité induite est faible. Un autre essai a été effectué sur un échantillon de MMA-DR1 massif excité hors résonance [19]. Dans ce cas, la non-linéarité induite est quasi-équivalente à celle obtenue à résonance et la structuration du $\chi^{(2)}$ respecte la condition de QPM. L'aspect interférentiel de l'orientation tout-optique offre une autre méthode pour induire un milieu QPM sans utiliser un matériau massif. La référence [20] démontre l'induction d'une non-linéarité respectant la condition de quasi-accord de phase sur un échantillon mince de DR1-MMA placé sur un prisme servant à moduler spatialement la phase relative des deux champs d'excitation. Une autre façon d'exalter le

signal SHG à une longueur d'onde donnée est de placer l'échantillon dans une cavité Fabry-Perrot résonnante à la fréquence que l'on veut doubler. En choisissant cette cavité transparente à la fréquence d'excitation, le processus d'orientation n'est pas modifié. Il a été démontré expérimentalement que l'intensité SHG à $1,3\mu m$ d'un tel système à base de DR1-MMA a pu être exaltée d'un facteur de quelques dizaines [21].

3.3 Conclusion

L'utilisation combinée de techniques optiques d'ordres paires et impaires adaptés permet de mesurer indépendamment les composantes sphériques paires et impaires de la fonction de distribution photoinduite. L'anisotropie de la réponse SHG permet non seulement de mesurer le rapport entre les paramètres d'ordre impairs $\|f^{J=3}\|/\|f^{J=1}\|$ mais aussi l'anisotropie de la molécule dissoute dans le polymère. Cette propriété fait de l'orientation tout-optique une technique cohérente de détermination de la symétrie tensorielle d'une molécule que nous allons mettre en oeuvre dans le chapitre 7.

Les paramètres d'ordre pairs ont été sondés par génération de troisième harmonique et par fluorescence induite à deux photons moyennant les précautions expérimentales décrites plus haut. Ces deux techniques permettent la mesure du taux de blanchiment photoinduit et des rapports entre coefficients pairs $\|f^{J=2}\|/\|f^{J=0}\|$ et $\|f^{J=4}\|/\|f^{J=0}\|$ dans le plan de l'échantillon avec une incertitude élevée. Toutefois cette incertitude porte sur le poids relatif des termes d'ordre 2 vis-à-vis des termes d'ordre 4 mais pas sur la représentation graphique de $f_s(\Omega)$ dans $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$. Pour obtenir une représentation tridimensionnelle de $f_s(\Omega)$, il faut faire varier la symétrie du tenseur champ d'écriture en couplant une étude en champs linéaires parallèles et perpendiculaires avec les limitations propres au modèle stationnaire employé.

Dans l'étude d'une distribution orientationnelle quelconque, la comparaison des paramètres d'ordre pairs et impairs, donc des intensités de SHG, THG et TPF, nécessite une connaissance précise des propriétés optiques de la molécule (normes des tenseurs de susceptibilité microscopique) et de la sensibilité du montage aux différentes longueurs d'onde d'émission. Dans le cas de l'orientation tout-optique, ces paramètres sont liés par l'efficacité des différents processus d'excitation. Toutefois nous avons vu sur la figure 3.18 que le modèle stationnaire utilisé dans ce chapitre ne permet pas de rendre compte proprement des relations entre les coefficients p_1 , p_2 et p_3 . C'est pourquoi nous présentons l'étude de la réponse dynamique de l'orientation tout-optique dans le chapitre 5 de ce mémoire. Cette description stationnaire met par contre en évidence comment optimiser le signal SHG pour une anisotropie de fluorescence don-

née. La capacité d'induire optiquement une biréfringence contrôlée dans un milieu luminescent et non-linéaire offre une grande flexibilité dans la mise au point de systèmes lasers autodoublés.

La molécule de DCM a d'ailleurs fait l'objet de plusieurs études récentes d'émission laser en cavités polymères de différentes géométries : microcavités cylindriques [116] ou lasers DFB ("Distributed FeedBack") [117, 26]. Nous donnons dans la figure 3.19 tirée de la référence [117], un exemple de laser DFB "multiplexé" de DCM émettant à trois longueurs d'onde distinctes selon la polarisation d'excitation. Les réseaux de surface ou d'indice sont formés par holographie UV. L'orientation optique de molécules photoisomérisables peut également être exploitée pour induire des réseaux d'indice [118, 20] par mise en œuvre d'un effet de déplacement translationnel qui n'est pas étudié ici [119].

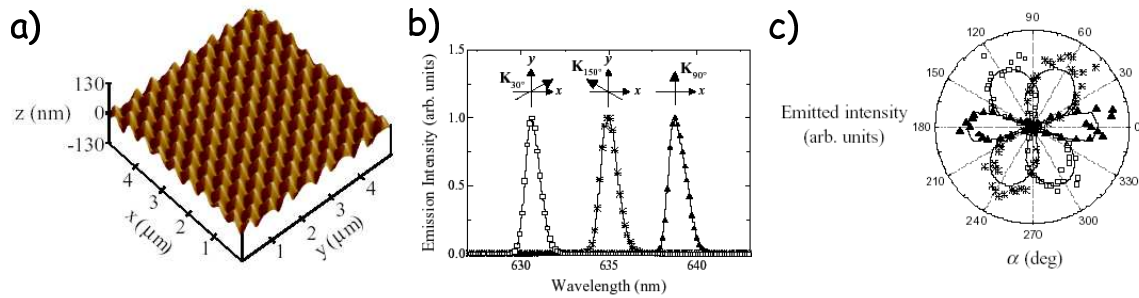


FIG. 3.19 – a) : Image AFM de 3 lasers DFB holographiques superposés et tournés de 60°. b) : Spectre représentant simultanément les trois émissions lasers. c) : Réponses en polarisation des 3 émissions lasers. Images issues de la référence [117].

Il est montré dans la référence [26] que la symétrie de la distribution orientationnelle des molécules de DCM influe sur la réponse en polarisation du dispositif. Il est donc intéressant de pouvoir influencer sur cette distribution par les techniques holographiques que nous avons étudiées et d'induire une non-linéarité macroscopique pour obtenir éventuellement une émission laser à la longueur d'onde double. Le processus limitant le plus l'utilisation de l'orientation tout-optique dans de tels dispositifs est le blanchiment photoinduit important observé pour l'obtention d'une biréfringence élevée (99% de molécules détruites dans la figure 3.10-c). Nous allons voir au cours du chapitre 4 que la concentration des chromophores est un autre paramètre à contrôler pour induire des ordres orientationnels de symétries recherchées tout en limitant la photodestruction.

Chapitre 4

Effet du transfert résonnant d'énergie entre chromophores sur la lecture et l'écriture de l'ordre photo-induit

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que des expériences de fluorescence polarisée permettent de sonder la partie centrosymétrique de la fonction de distribution de molécules unidimensionnelles dans un plan. Toutefois des expériences récentes menées sur des échantillons de DCM concentrés en couche mince ont montré une dépolarisation de l'émission de fluorescence [48]. Cette dépolarisation provient d'un transfert de l'énergie d'excitation entre une molécule absorbant un ou deux photons et une molécule voisine. Ce transfert résonnant d'excitation a été largement étudié entre des chromophores "*donneurs*" et "*accepteurs*" différents mais il existe également entre molécules identiques. Il résulte d'une interaction entre le champ rayonné par le dipôle induit de la première molécule et la polarisabilité de la seconde. En mécanique classique, quand deux oscillateurs sont couplés, l'énergie du premier système est graduellement transmise au second et inversement selon le modèle standard des pendules couplés. On définit ici un taux de transfert d'excitation $k_t = (r_0/r)^6 k_f$, k_f étant le taux de desexcitation radiatif, r la distance intermoléculaire moyenne et r_0 la distance intermoléculaire nécessaire pour atteindre une efficacité de transfert de 50%. L'efficacité de transfert s'exprime comme $E_T = 1/[1 + (r_0/r)^6]$ qui vérifie bien $E_T = 50\%$ pour $r = r_0$. La dépendance en $1/r^6$ de ce taux a été vérifiée expérimentalement par V. Le Floc'h au cours de sa thèse (École Normale Supérieure de Cachan) en étudiant des échantillons de DCM de concentrations variées [48, 62]. Si le processus de transfert est plus rapide que l'émission de fluorescence, la molécule

émettrice sera soit la molécule excitée soit une molécule voisine couplée par interaction électromagnétique. Ce processus de transfert résonnant d'excitation a été mis en évidence par Förster en 1965 [120] (FRET). En présence de transfert, la distribution orientationnelle des dipôles rayonnants est donc différente de la photoexcitation. En particulier, une excitation par un champ polarisé selon un axe $\mathbf{X}$ n'induit plus une émission essentiellement polarisée selon $\mathbf{X}$, mais va conduire à une dépolarisation de l'émission de photons.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'influence du FRET sur la symétrie de l'émission de fluorescence mais aussi sur les processus mis en jeu dans l'orientation tout-optique. Pour mettre en évidence l'influence du FRET sur la réponse en polarisation de l'intensité de fluorescence, les signaux seront analysés selon deux directions de polarisations perpendiculaires ($\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$). En effet une dépolarisation de l'émission de fluorescence tend à rendre identiques les intensités analysées selon ces deux directions. Cette mesure est donc une bonne indication de la présence de transfert d'énergie entre molécules au sein de l'échantillon.

Le but de cette étude est double. Dans un premier temps, il s'agit de valider la sonde de $f_s(\Omega)$ (partie centrosymétrique de la fonction de distribution des chromophores) effectuée au cours du chapitre précédent par des expériences de TPF polarisée en la corrigeant s'il y a lieu de l'effet du transfert entre chromophores. Pour cela nous devons mettre au point un formalisme mathématique tenant compte du FRET dans des milieux anisotropes [121]. En effet, ce phénomène a été essentiellement étudié dans des milieux liquides (molécules en solution [122] ou systèmes biologiques [123]) ou solides isotropes [48]. Le degré de symétrie élevé des milieux moléculaires photo-orientés et surtout le contrôle du degré d'anisotropie induit font des processus d'orientation tout-optique des candidats idéaux pour vérifier la validité d'un tel formalisme.

La seconde finalité de ce chapitre est d'évaluer l'influence du FRET sur les divers processus régissant l'orientation optique de systèmes photoisomérisables. En effet la photoisomérisation fait intervenir des états électroniques métastables du chromophore. L'énergie de ces états peut donc éventuellement être transférée à des molécules voisines. S'il y a transfert, ce n'est pas le chromophore absorbant le photon qui va gagner en mobilité orientationnelle en se déformant mais un chromophore "*accepteur*" au sens du FRET. Dans le cas du DCM, les vitesses de desexcitation radiatives et de photoisomérisation sont proches (tableau 3.1). Par conséquent si le FRET entraîne la dépolarisation de l'émission de fluorescence en phase de lecture, il va probablement modifier la symétrie de la phase d'écriture et en particulier la rendre plus isotrope. Ce phénomène signifierait que l'équation 2.11 donnant l'expression des trois compo-

santes de la probabilité d'absorption utilisée au cours du chapitre 3 est incomplète et qu'il faut la corriger par un terme prenant en compte l'effet du FRET.

4.1 Influence du FRET sur l'émission de fluorescence

Dans ce paragraphe nous allons traiter indépendamment l'émission de fluorescence d'un milieu anisotrope en l'absence de transfert résonnant d'excitation et quand le transfert est total. Ainsi il sera possible d'évaluer le taux de transfert dans des échantillons de DCM dissout dans du polycarbonate. Nous allons nous limiter au cas de champs d'excitation linéairement polarisés et parallèles à $\mathbf{X}$ pour ne travailler que sur des distributions photoinduites possédant un haut degré de symétrie ($C_{\infty v}$ dans ce cas). Comme la molécule de DCM peut être modélisée comme un système unidimensionnel, la fonction de distribution ne dépend alors que de l'angle entre $\mathbf{X}$ et l'axe moléculaire $\mathbf{z}$ (notations introduites dans les chapitres précédents). Une molécule d'axe moléculaire $\mathbf{z}$ est quant à elle paramétrée dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ par les angles d'Euler θ (par rapport à $\mathbf{Z}$) et φ (projection de $\mathbf{z}$ dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$) comme indiqué sur la figure 1.8. Au cours du transfert résonnant d'excitation, l'énergie absorbée par le chromophore "donneur" (θ_1, φ_1) est transmise au chromophore "accepteur" (θ_2, φ_2) avec un taux k_t comme indiqué sur la figure 4.1. Dans la pratique, nous allons nous intéresser à l'anisotropie de l'émission de fluorescence dans le plan de l'échantillon $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$. Dans ce plan la fonction de distribution dépend de l'angle φ et peut donc se décomposer sur les polynômes de Legendre de $\cos(\varphi)$ avec $f(\varphi) = \sum_J f^J P^J(\cos(\varphi))$.

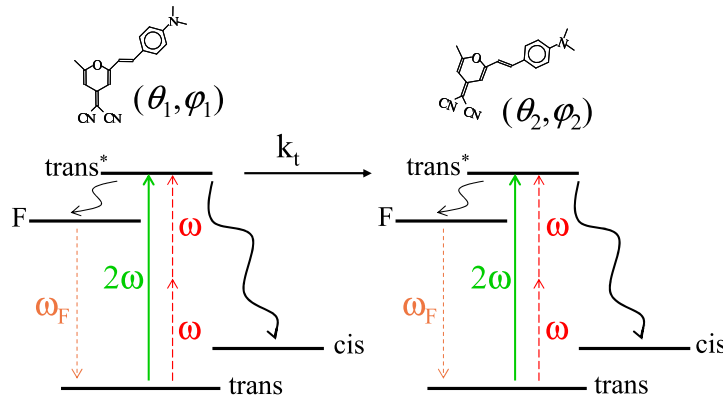


FIG. 4.1 – Représentation schématique de deux molécules de DCM couplées subissant une excitation croisée à un et deux photons et émettant des photons à ω_F .

L'anisotropie de fluorescence d'un échantillon orienté de DCM a été étudiée au cours

du chapitre 3 à l'aide d'un formalisme sphérique irréductible. L'utilisation des composantes sphériques ne simplifiant pas l'étude du FRET nous allons utiliser dans ce chapitre le formalisme cartésien développé par V. Le Floc'h *et al* dans les références [48] et [62] dans le cas de milieux solides isotropes. Dans un premier temps, nous allons appliquer ce formalisme à l'anisotropie de fluorescence en l'absence de FRET et vérifier son équivalence au traitement sphérique du chapitre 3.

4.1.1 Anisotropie de fluorescence en coordonnées cartésiennes

La fluorescence induite à deux photons n'est sensible qu'aux termes pairs de la fonction de distribution, soit $f_s(\varphi)$. La probabilité d'absorption à deux photons est reliée à $Im(\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})$. L'équation 1.13 fournit la décomposition cartésienne de la susceptibilité cubique d'ordre 4 correspondant à l'absorption simultanée de deux photons. Dans le cas d'un système unidimensionnel, les différents dipôles de transition ou dipôles permanents de la molécule sont colinéaires à $\mathbf{z}(\theta, \varphi)$. Dans le cas d'un système à deux niveaux ($|0\rangle, |1\rangle$) non-centrosymétrique, $\gamma(-\omega, -\omega, \omega, \omega)$ est proportionnel à $\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2$ où μ_{01} le dipôle de transition de $|0\rangle$ à $|1\rangle$ et $\Delta\mu_{01}$ la différence de dipôle permanent entre ces deux niveaux électroniques sont colinéaires [40] (le terme en μ_{01}^4 est négligé car non résonnant à 2ω). La symétrie du tenseur $Im(\gamma)$ est la même que le tenseur normalisé $(\mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{z} \otimes \mathbf{z})(\theta, \varphi)$. Pour une direction d'analyse $\mathbf{e}$ (qui sera soit $\mathbf{X}$, soit $\mathbf{Y}$ par la suite), l'émission de fluorescence s'exprime comme $Im(\alpha_{em}) \bullet (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e})$ où le tenseur susceptibilité d'émission est de même symétrie que $(\mathbf{z} \otimes \mathbf{z})(\theta, \varphi)$ (ceci sous-entend que les dipôles d'émission et d'excitation sont colinéaires). Ainsi l'intensité de fluorescence induite à deux photons analysée selon $\mathbf{e}$ est donnée par [61] :

$$I_e^{TPF} = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iint \overline{|\mathbf{z}(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{E}^\omega|^4} |\mathbf{z}(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{e}|^2 f(\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.1)$$

où la notation $\overline{(\dots)}$ correspond à une moyenne temporelle sur la fréquence optique de l'émission qui sera omise par la suite. Comme expliqué au cours des chapitres précédents, la fluorescence à deux photons n'est pas sensible aux termes impairs de la fonction de distribution. Par conséquent $f(\varphi)$ peut être remplacé par $f_s(\varphi)$ dans l'équation (4.1). Les mesures d'anisotropie de fluorescence sont effectuées par rotation de la polarisation du champ $\mathbf{E}^\omega$ dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ d'un angle ϕ avec :

$$\begin{aligned} I_e^{TPF}(\phi) &= (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})(\phi) \bullet \iint (Im(\alpha) \otimes Im(\gamma))(\theta, \varphi) f_s(\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \\ &= (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})(\phi) \bullet \mathcal{U}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

où $\mathcal{U} = \iint (Im(\alpha) \otimes Im(\gamma))(\theta, \varphi) f_s(\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi$ est le tenseur de rang six défini comme tenseur macroscopique de TPF. Le produit contracté ci-dessus peut être développé à l'aide des composantes cartésiennes selon :

$$I_e^{TPF}(\phi) = \sum_{i,j,k,l=X,Y} \mathcal{U}_{eeijkl} E_i E_j E_k E_l(\phi) \quad (4.3)$$

Les expressions des $E_i E_j E_k E_l(\phi)$ sont données dans l'Annexe E et :

$$\mathcal{U}_{eeijkl} = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iint \mathbf{z}_e \mathbf{z}_e \mathbf{z}_i \mathbf{z}_j \mathbf{z}_k \mathbf{z}_l(\theta, \varphi) f_s(\varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.4)$$

$\mathbf{z}_j$ et E_j sont les projections du dipôle de transition et du champ d'excitation sur l'axe $\mathbf{j}$ pouvant être $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$ ou $\mathbf{Z}$. L'analyse en polarisation de $f_s(\varphi)$ s'effectue par rotation de 0° à 360° de l'angle ϕ associée à la mesure de l'émission de TPF selon les directions d'analyse $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$. Pour pouvoir différencier la contribution des différents ordres J de la fonction de distribution, des coefficients $\mathcal{U}$ sont calculés pour chaque ordre de la décomposition de $f_s(\varphi)$ sur les polynômes de Legendre ($\sum_J f^J P^J(\cos(\varphi))$) avec $\mathcal{U}_{eeijkl} = \sum_J \mathcal{U}_{eeijkl}^J f^J$ et :

$$\mathcal{U}_{eeijkl}^J = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iint \mathbf{z}_e \mathbf{z}_e \mathbf{z}_i \mathbf{z}_j \mathbf{z}_k \mathbf{z}_l(\theta, \varphi) P^J(\cos(\varphi)) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.5)$$

Les coefficients normalisés $\mathcal{U}_{eeijkl}^J / \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\|$ sont donnés dans l'Annexe E et constituent une base de coefficients sur lesquels la réponse en polarisation de l'émission de fluorescence peut être décomposée selon :

$$I_e^{TPF}(\phi) = \sum_{i,j,k,l=X,Y} \left[\sum_J \mathcal{U}_{eeijkl}^J f^J \right] E_i E_j E_k E_l(\phi) \quad (4.6)$$

Comme avec les équations (D.4) utilisant un formalisme sphérique, les paramètres f^J expérimentaux peuvent être inférés de l'étude en polarisation de $I_e^{TPF}(\phi)$ en connaissant les coefficients $\mathcal{U}_{ABCDE}^J$ (la concordance des deux formalismes est vérifiée dans l'Annexe E). Les coefficients f^J pouvant être variés à partir des conditions expérimentales d'orientation, nous allons pouvoir évaluer l'influence du FRET sur $I_e^{TPF}(\phi)$ en fonction de l'anisotropie du milieu.

4.1.2 Anisotropie de fluorescence en présence de FRET

En présence de transfert résonnant d'excitation, l'anisotropie de fluorescence dépend de la symétrie de la photoexcitation et de la dépendance angulaire du couplage

entre les chromophores "*donneurs*" et "*accepteurs*". L'efficacité du transfert d'excitation dépend du facteur relatif d'orientation κ^2 entre le dipôle "*donneur*" orienté selon $\mathbf{z}_1(\theta_1, \varphi_1)$ et le dipôle "*accepteur*" $\mathbf{z}_2(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1)$ (voir Annexe E). (ρ, ξ) définit l'orientation du vecteur $\mathbf{u}_{12}$ qui relie les deux molécules dans le repère (θ_1, ϕ_1) et (θ_2, ϕ_2) l'orientation du chromophore "*accepteur*" dans le repère (ρ, ξ) . Comme expliqué dans la référence [48], nous supposons que (θ_1, ϕ_1) , (θ_2, ϕ_2) et (ρ, ξ) sont des variables indépendantes. La contribution du FRET à l'intensité de fluorescence analysée selon $\mathbf{e}$ est donc exprimée en intégrant sur ses trois couples de variables orientationnelles selon [123, 48] :

$$I_e^{TPF/FRET} = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iiint \iiint \overline{|\mathbf{z}(\theta_1, \varphi_1) \cdot \mathbf{E}^\omega|^4} |\mathbf{z}(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1) \cdot \mathbf{e}|^2 \times \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) f(\varphi_1) f(\varphi_2) \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2 \quad (4.7)$$

Comme précédemment, seule la partie centrosymétrique de la fonction de distribution intervient. Il est possible d'utiliser une forme tensorielle contractée pour exprimer l'anisotropie de fluorescence en faisant intervenir le tenseur d'émission du chromophore "*accepteur*" et le tenseur d'absorption à deux photons du chromophore "*donneur*" selon :

$$I_e^{TPF/FRET}(\phi) = (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})(\phi) \bullet \iiint \iiint \iiint [(\alpha_2 \otimes \gamma_1)(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1) \times \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) f_s(\varphi_1) f_s(\varphi_2) \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2] = (\mathbf{e} \otimes \mathbf{e} \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})(\phi) \bullet \mathcal{U}^{FRET}, \quad (4.8)$$

où $\mathcal{U}^{FRET}$ correspond au tenseur macroscopique d'ordre 6 de fluorescence à deux photons en présence de FRET. Ses composantes cartésiennes sont exprimées par :

$$\mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET} = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iiint \iiint \iiint \mathbf{z}_{2,e} \mathbf{z}_{2,e}(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1) \mathbf{z}_{1,i} \mathbf{z}_{1,j} \mathbf{z}_{1,k} \mathbf{z}_{1,l}(\theta_1, \varphi_1) \times \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) f_s(\varphi_1) f_s(\varphi_2) \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2 \quad (4.9)$$

Comme en l'absence de FRET, ce tenseur macroscopique peut être décomposé en projetant la fonction de distribution sur les polynômes de Legendre avec $\mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET} = \sum_{J,K} \mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET,(J,K)} f^J f^K$ et :

$$\mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET,(J,K)} = \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iiint \iiint \iiint [\mathbf{z}_{2,e} \mathbf{z}_{2,e}(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1) \times \mathbf{z}_{1,i} \mathbf{z}_{1,j} \mathbf{z}_{1,k} \mathbf{z}_{1,l}(\theta_1, \varphi_1) \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) P^J(\cos(\varphi_1)) P^K(\cos(\varphi_2)) \times \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2] \quad (4.10)$$

Les coefficients normalisés $\mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET,(J,K)} / \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\|$ sont donnés dans l'Annexe E et l'intensité de fluorescence émise après transfert s'exprime comme :

$$I_e^{TPF/FRET}(\phi) = \sum_{i,j,k,l=X,Y} \left[\sum_{J,K} \mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET,(J,K)} f^J f^K \right] E_i E_j E_k E_l(\phi) \quad (4.11)$$

L'information sur la fonction de distribution apportée par cette expression fait intervenir un mélange des paramètres d'ordre dans le produit $f^J f^K$.

4.1.3 Intensité de fluorescence totale

Pour pouvoir évaluer la fraction de l'intensité de fluorescence émise par des chromophores "*accepteurs*", nous allons exprimer l'intensité de fluorescence à deux photons totale en tenant compte des populations moléculaires émettant en présence et en absence de FRET :

$$I_e^{TPF/total}(\phi) = I_e^{TPF}(\phi) + \mathcal{T} I_e^{TPF/FRET}(\phi), \quad (4.12)$$

où $\mathcal{T}$ est un paramètre d'ajustement permettant d'évaluer l'efficacité du transfert. Sont représentés dans la figure 4.2 les courbes polaires des intensités théoriques de fluorescence à deux photons obtenues par rotation de la polarisation du champ incident et analysées selon $\mathbf{e} = \mathbf{X}, \mathbf{Y}$ pour un échantillon non-orienté et un échantillon orienté.

La figure 4.2-a montre que dans le cas d'un échantillon isotrope, l'augmentation de l'efficacité de transfert $\mathcal{T}$ s'accompagne d'un mélange progressif des signaux analysés selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ et donc d'une dépolarisation de l'émission de fluorescence qui devient totale pour $\mathcal{T} = 1, 2$. Dans le cas d'un milieu anisotrope (4.2-b), le transfert induit un mélange équivalent des polarisations d'émission jusqu'à dépolarisation de l'émission pour $\mathcal{T} > 1$ mais cette fois les réponses en polarisation de l'intensité de fluorescence reflètent l'effet de la photoexcitation non-isotrope.

Ces courbes démontrent que même en présence d'une efficacité élevée de transfert, la réponse en polarisation de l'intensité de fluorescence reflète toujours l'anisotropie de l'ordre induit dans l'échantillon. La figure 4.3 montre l'évolution du signal de TPF sans analyseur (somme des intensités analysées selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$), généré par un échantillon orienté pour différentes efficacités de transfert ($\mathcal{T} = 0, 0, 1$ et $1, 2$). Dans un milieu présentant plus de molécules selon $\mathbf{Y}$ que selon $\mathbf{X}$, le transfert d'excitation au moment de la sonde est plus efficace quand le champ de lecture est polarisé parallèlement à $\mathbf{X}$ car le milieu présente plus de chromophores "*accepteurs*". C'est pourquoi la figure 4.3 montre une surestimation de l'anisotropie réelle de la distribution dans les

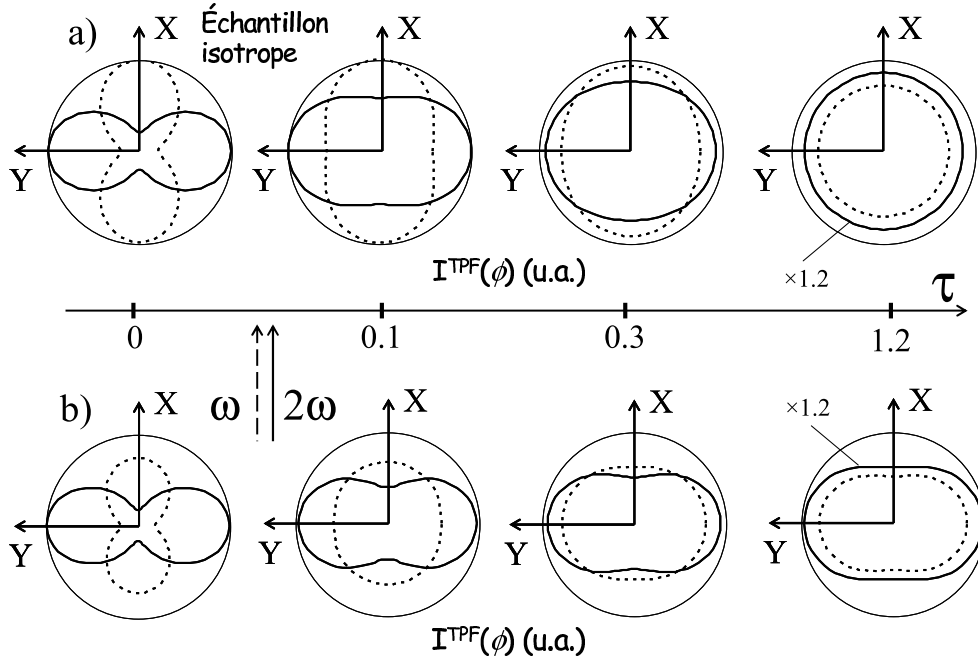


FIG. 4.2 – Analyse théorique de l'évolution de la réponse en polarisation de la fluorescence à deux photons analysée selon **X** (pointillés) et **Y** (trait continu) d'un échantillon isotrope (a) et d'un échantillon orienté avec des champs incidents polarisés parallèlement à **X** tels que $\|f^{J=2}\|/\|f^{J=0}\| = 0,3$ et $\|f^{J=4}\|/\|f^{J=0}\| = 0,05$.

signaux de fluorescence en présence de FRET. Ce phénomène avait été évoqué dans la figure 3.15 en comparant des anisotropies de THG et TPF. L'analyse des signaux de TPF selon les axes **X** et **Y** va permettre d'évaluer l'importance du transfert dans l'intensité de fluorescence émise par l'échantillon avant et après orientation.

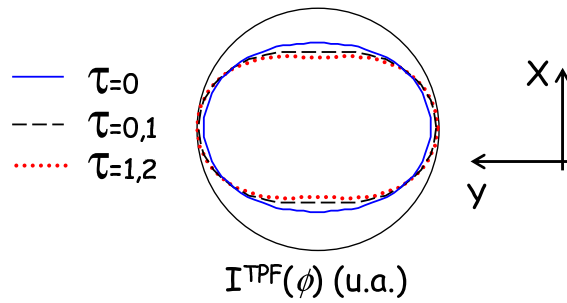


FIG. 4.3 – Réponse en polarisation non-analysée de la fluorescence à deux photons d'un échantillon orienté avec des champs incidents polarisés parallèlement à **X** tels que $\|f^{J=2}\|/\|f^{J=0}\| = 0,3$ et $\|f^{J=4}\|/\|f^{J=0}\| = 0,05$ pour $\tau = 0$ (trait continu), 0,1 (pointillés) et 1,2 (points).

4.2 Analyse expérimentale

Le montage expérimental utilisé dans ce chapitre est légèrement modifié par rapport à celui présenté dans la figure 3.2. L'étape d'écriture n'est pas modifiée par rapport au chapitre 3 mais la lecture de l'ordre induit étant analysée selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$, un cube séparateur polarisant (noté CSP sur la figure 4.4) remplace le miroir dichroïque.

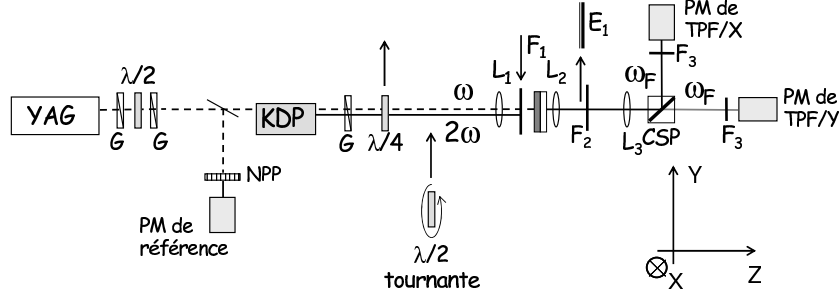


FIG. 4.4 – Montage expérimental de la mesure de l'anisotropie de TPF analysée selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ (mêmes notations que sur la figure 3.2).

Nous allons étudier les anisotropies de TPF émises par des échantillons de concentrations variables en masse de DCM ($C=0,4\%$, 2% , 9% et 33% /PC) avant et après orientation. L'évaluation des fonctions de distribution après orientation nous permettra d'estimer l'influence du FRET sur les processus de photoexcitation.

4.2.1 Échantillons non-orientés

Les intensités de fluorescence mesurées pour les différents échantillons ont été ajustées à l'aide des équations (4.6), (4.11) et (4.12) pour évaluer l'efficacité de transfert $\mathcal{T}$. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.1

Concentration massique de DCM (C)	0,4%	2%	9%	33%
Efficacité de transfert ($\mathcal{T}$)	$0,085 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,11$	$1,7 \pm 0,8$	$1,7 \pm 0,8$

TAB. 4.1 – Efficacité de transfert en fonction de la concentration en DCM pour des échantillons isotropes non-orientés.

La figure 4.5 présente les réponses en polarisation de TPF pour les deux cas extrêmes de concentrations $C=0,4\%$ et 33% qui reflètent le comportement attendu d'après la

figure 4.2. Pour $C=9\%$ et 33% , l'émission de TPF est totalement dépolarisée. Les efficacités de transfert évaluées sont égales car $\mathcal{T}$ sature pour des concentrations élevées vers une valeur d'environ 1,7. Cette saturation explique pourquoi en augmentant la concentration, l'incertitude sur l'évaluation de l'efficacité de transfert augmente.

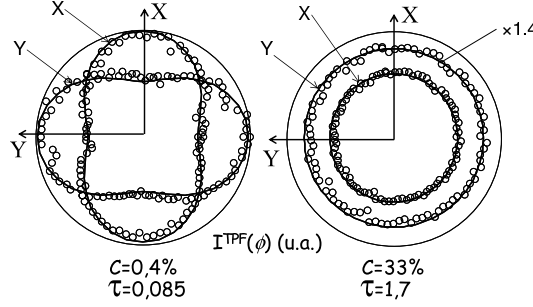


FIG. 4.5 – Intensités de TPF analysées selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ pour des échantillons isotropes non-orientés de concentrations massiques $C=0,4\%$ et 33% de DCM dans le polycarbonate. Les cercles correspondent aux données expérimentales et les traits continus aux ajustements théoriques effectués à partir des équations (4.6), (4.11) et (4.12).

$\mathcal{T}$ n'est qu'un paramètre d'ajustement et ne correspond pas au nombre relatif de photons émis par des chromophores "donneurs" et "accepteurs". Ce paramètre contient par contre la dépendance en $1/r^6$ du taux de transfert [48]. En intégrant les expressions (4.6) et (4.11) par rapport à ϕ , il est possible d'établir la proportion de l'intensité de TPF émise après transfert d'excitation. Pour une émission dépolarisée de fluorescence, l'intensité de fluorescence due aux chromophores "accepteurs" correspond à $95\% \pm 2\%$ de l'intensité totale. Dans le cas $C=0,4\%$ ($\mathcal{T}=0,085$), les deux processus d'émission de fluorescence sont à peu près équiprobables ($52\% \pm 6\%$ de transfert). Cette évolution des proportions d'émission de fluorescence avec et sans FRET reflète la compétition entre le taux de désexcitation radiative k_f et le taux de transfert k_t qui augmente au profit du transfert d'énergie avec la concentration en chromophores.

4.2.2 Échantillons orientés avec des champs incidents linéairement polarisés parallèles à $\mathbf{X}$

Nous nous intéressons à présent à des échantillons orientés avec des champs linéairement polarisés selon $\mathbf{X}$ pour des intensités d'excitation de $I^{2\omega} = 0,8 mJ/cm^2$ et $I^\omega = 0,5 J/cm^2$. Les signaux de TPF analysés selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ sont présentés pour les différents échantillons sur la figure 4.6 avec les ajustement théoriques permettant d'évaluer les efficacités de transfert $\mathcal{T}$, les paramètres d'ordre f^J et le pourcentage

de molécules photo-blanchies au cours de l'orientation (voir tableau 4.2).

Concentration massique de DCM (C)	0,4%	2%	9%	33%
Efficacité de transfert ($\mathcal{T}$)	$0,075 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,15$	$1,7 \pm 0,8$
Taux de blanchiment	$\sim 43\%$	$\sim 67\%$	$\sim 88\%$	$\sim 93\%$

TAB. 4.2 – Éfficacité de transfert en fonction de la concentration en DCM pour des échantillons anisotropes orientés avec $I^{2\omega} = 0,8 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^\omega = 0,5 \text{ J/cm}^2$ pour des champs parallèles à **X**.

Les coefficients $\mathcal{T}$ sont inférieurs à ceux évalués à partir de l'ajustement des données expérimentales recueillies pour les échantillons non-orientés. Ce phénomène est du à la présence de photoblanchiment au cours de l'étape d'orientation. En effet, la diminution du nombre de fluorophores "accepteurs" va accroître la distance moyenne entre molécules et donc l'efficacité de transfert E_T . L'incertitude sur l'évaluation de $\mathcal{T}$ est diminuée par l'ajustement simultané des signaux analysés selon **X** et **Y** sauf dans le cas $C=33\%$ où même après orientation, l'émission de fluorescence est dépolarisée. Dans le cas des échantillons isotropes, les signaux analysés selon **X** et **Y** étaient symétriques par rapport à une rotation de 90° de ϕ (figure 4.5).

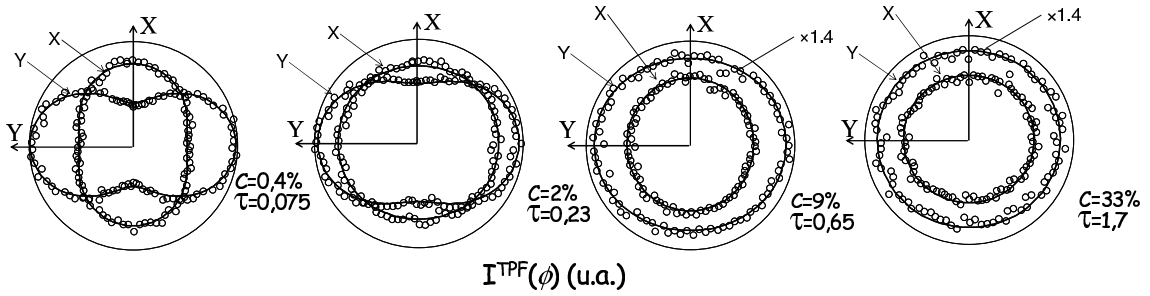


FIG. 4.6 – Intensités de TPF analysées selon **X** et **Y** pour des échantillons orientés par des champs parallèles à **X** avec $I^{2\omega} = 0,8 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^\omega = 0,5 \text{ J/cm}^2$ pour des concentrations massiques de DCM/PC de $C=0,4\%$, 2% , 9% et 33% . Les cercles correspondent aux données expérimentales et les traits continus aux ajustements théoriques effectués à partir des équations (4.6), (4.11) et (4.12).

La figure 4.6 montre que pour une faible concentration de colorant, l'orientation optique induit une anisotropie importante des signaux de TPF dans la direction perpendiculaire à la polarisation des champs incidents; comportement prévu par la théorie sur la figure 4.2-b pour $\mathcal{T} \simeq 0,1$. Les signaux analysés selon **X** et **Y** présentent une

diminution d'intensité dans la direction $\mathbf{X}$ par rapport à la figure 4.5 pour $C=0,4\%$. Par contre pour une efficacité de transfert élevée ($\mathcal{T} \simeq 1$), les courbes polaires expérimentales de l'intensité de TPF sont nettement plus isotropes que les courbes théoriques de la figure 4.2-b. La fonction de distribution orientationnelle des molécules est donc plus isotrope dans des échantillons concentrés que dans des échantillons dilués. Ce résultat est en désaccord avec le modèle stationnaire décrivant $f(\Omega)$ introduit dans les chapitres 2 et 3 où la symétrie de la fonction de distribution ne dépend que de l'intensité des champs et de la symétrie moléculaire. Le FRET influe donc sur la symétrie de la photoexcitation comme il influe sur l'émission de fluorescence. L'influence d'intensités d'excitation plus élevées ($I^{2\omega} = 2,4mJ/cm^2$ et $I^\omega = 1J/cm^2$) est mise en évidence sur la figure 4.7 où les anisotropies expérimentales de TPF sont renforcées. De nouveau le signal de fluorescence de l'échantillon le plus concentré ($C=9\%$) est plus isotrope que le signal émis pour $C=0,4\%$.

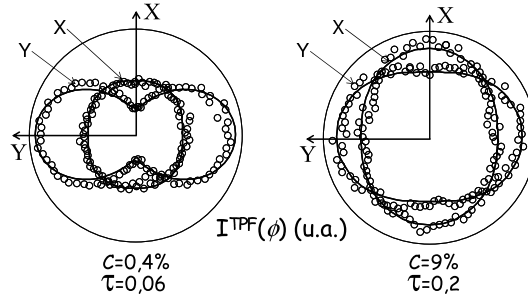


FIG. 4.7 – Intensités de TPF analysées selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ pour des échantillons orientés avec $I^{2\omega} = 2,4mJ/cm^2$ et $I^\omega = 1J/cm^2$ pour des concentrations massiques de DCM/PC de $C=0,4\%$, et 9% . Les cercles correspondent aux données expérimentales et les traits continus aux ajustements théoriques effectués à partir des équations (4.6), (4.11) et (4.12).

Pour représenter les distributions déduites des ajustements théoriques par les coefficients f^J des données des figures 4.6 et 4.7, nous avons reproduit en figure 4.8 les distributions tridimensionnelles des molécules de DCM avant et après orientation. Ces distributions sont centrosymétriques car la fluorescence n'est sensible qu'aux paramètres d'ordre pairs de $f(\Omega)$. Le terme d'excitation non-centrosymétrique n'apparaît donc pas dans la figure 4.8. La distribution avant orientation est isotrope. Pour des faibles concentrations en DCM ($0,4\%$ et 2%), les fonctions $f_s(\Omega)$ photoinduites sont semblables et présentent une anisotropie perpendiculaire à la direction commune $\mathbf{X}$ des polarisations des champs incidents comme attendu d'après le modèle stationnaire des chapitres 2 et 3.

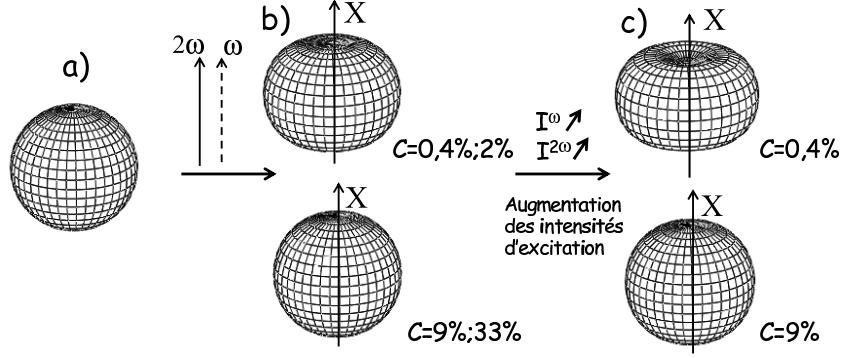


FIG. 4.8 – Fonctions $f_s(\Omega)$ avant (a) et après orientation avec des champs linéairement polarisés selon $\mathbf{X}$ avec $(I^{2\omega} = 0,8 \text{ mJ/cm}^2, I^\omega = 0,5 \text{ J/cm}^2)$ (b) et $(I^{2\omega} = 2,4 \text{ mJ/cm}^2, I^\omega = 1 \text{ J/cm}^2)$ (c) pour différentes concentrations C .

4.3 Photoexcitation en présence de transfert

Quand on augmente la concentration des échantillons jusqu'à la dépolariation de l'émission de fluorescence avant orientation ($C = 9\%, 33\%$), les fonctions de distributions photoinduites apparaissent pratiquement isotropes même après augmentation des intensités incidentes. La photoexcitation a donc perdu sa dépendance en polarisation. Ceci signifie qu'il y a compétition entre le taux de transfert k_t et le taux de photoisomérisation k_p . Par contre la photodestruction augmente avec le nombre de molécules (ce qui est normal si le système est saturé de photons pendant l'excitation, voir paragraphe 3.2.3). Il sera donc plus difficile d'induire une biréfringence optique dans un échantillon concentré.

Par conséquent l'utilisation d'échantillons dilués permet l'obtention d'une biréfringence importante du milieu tout en limitant la photodestruction. La concentration des échantillons est donc un paramètre supplémentaire d'optimisation des propriétés optiques des matériaux photo-orientés. Nous allons vérifier ce point en exprimant les probabilités d'excitation à un et deux photons en présence de FRET.

Il a déjà été expliqué que dans le cas simple de l'excitation de molécules unidimensionnelles par des champs linéairement polarisés parallèles, les excitations à un et deux photons s'expriment simplement comme $P_{abs}^{1ph}(\varphi) = \text{Im}(\alpha_{zz})|\mathbf{E}^{2\omega}|^2 \cos^2(\varphi)$ et $P_{abs}^{2ph}(\varphi) = \text{Im}(\gamma_{zzzz})|\mathbf{E}^\omega|^4 \cos^4(\varphi)$. De même le terme non-centrosymétrique d'interférence s'exprime comme $P_{abs}^{1,2ph}(\varphi) = \text{Im}(\beta_{zzz})|\mathbf{E}^\omega|^2|\mathbf{E}^{2\omega}| \cos^3(\varphi) \cos(\Delta kZ + \Delta\Psi)$. Le modèle stationnaire que nous avons utilisé dans les chapitres précédents suppose que la distribution finale correspond à la réorientation des molécules vers les directions où la photo-excitation est minimale. En présence de transfert, les molécules photoex-

citées qui vont se réorienter par photoisomérisation sont en partie les molécules qui ont absorbé les photons incidents (paramétrées par φ_1 dans le plan de l'échantillon) et en partie les chromophores "*accepteurs*" (paramétrés par φ_2).

Nous allons représenter ici la dépendance angulaire des composantes de la probabilité d'absorption P_{abs} en présence de FRET. La symétrie de la photoexcitation des chromophores "*accepteurs*" correspond au produit de la photoexcitation des chromophores "*donneurs*" par la fonction de transfert κ^2 . Dans le cas de l'excitation à un photon dans le plan de l'échantillon (c'est à dire pour $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$), elle s'exprime comme :

$$P_{abs}^{1ph/FRET}(\varphi_2) = \iint P_{abs}^{1ph}(\varphi_1) \kappa^2(\rho, \frac{\pi}{2}, \varphi_2) f(\varphi_1) d\varphi_1 d\rho \quad (4.13)$$

Cette expression de la photoexcitation montre qu'elle varie avec la symétrie de la fonction de distribution qu'elle engendre. Pour mettre en évidence l'influence du FRET sur l'orientation tout-optique, nous allons évaluer la photoexcitation au début de l'étape d'écriture quand $f(\varphi_1) = 1/(16\pi^2)$. Dans ce cas les trois composantes de la photoexcitation en présence de transfert peuvent s'exprimer comme :

$$\begin{aligned} P_{abs}^{1ph/FRET}(\varphi_2) &= \iint P_{abs}^{1ph}(\varphi_1) \kappa^2(\rho, \frac{\pi}{2}, \varphi_2) d\varphi_1 d\rho \\ P_{abs}^{2ph/FRET}(\varphi_2) &= \iint P_{abs}^{2ph}(\varphi_1) \kappa^2(\rho, \frac{\pi}{2}, \varphi_2) d\varphi_1 d\rho \\ P_{abs}^{1,2ph/FRET}(\varphi_2) &= \iint P_{abs}^{1,2ph}(\varphi_1) \kappa^2(\rho, \frac{\pi}{2}, \varphi_2) d\varphi_1 d\rho \end{aligned} \quad (4.14)$$

Soit $P_{abs}^{tot}(\varphi) = P_{abs}(\varphi) + \mathcal{T}' P_{abs}^{FRET}(\varphi)$ la probabilité d'absorption totale en présence de FRET. Nous représentons sur la figure 4.9 les photoexcitations en absence de transfert et nous les comparons à un milieu où dans le plan de l'échantillon 50% de l'énergie absorbée est transférée à des chromophores "*accepteurs*" (on suppose ici $\cos(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1$). 50% d'efficacité de transfert signifie que pour chaque absorption de photon, une molécule a une chance sur deux de transférer son énergie à une molécule voisine couplée. Cette situation correspond à $\mathcal{T}' = 0,02$ pour l'excitation à un photon. Nous représentons également les excitations à un et deux photons dépolarisées obtenues respectivement avec 63% et 73% d'efficacité de transfert. En présence de transfert, les molécules potentiellement touchées par l'excitation vont présenter une distribution plus isotrope d'orientations.

Dans le cas de l'excitation croisée à un et deux photons (figure 4.9-c), la photoexcitation ne voit pas sa symétrie modifiée par la présence de transfert mais uniquement son efficacité. En effet le couplage exprimé par la fonction κ^2 est centrosymétrique

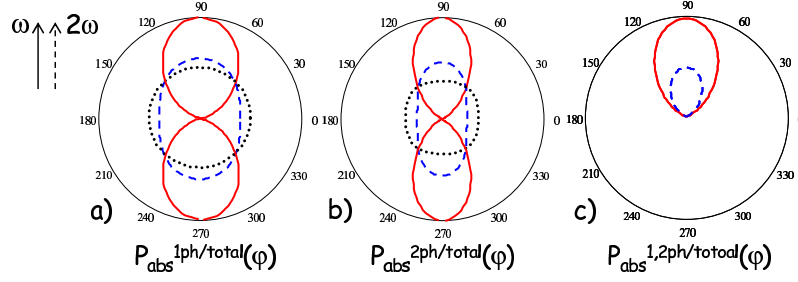


FIG. 4.9 – Dépendances angulaires des photoexcitations normalisées à 1 (a) et 2 (b) photons et croisée (c) pour des milieux où le transfert est nul (trait continu), où le transfert représente dans le plan de l'échantillon 50% en efficacité de l'absorption (trait discontinu) et photoexcitations à 1 et 2 photons dépolarisées (points).

et par conséquent $P_{abs}^{1,2ph/FRET}(\varphi) = 0$. Donc 50% d'efficacité de transfert signifie une diminution d'un facteur deux de l'excitation non-centrosymétrique.

Les efficacités de transfert estimées par dépolarisation de l'émission de fluorescence ne peuvent être utilisées pour étudier la photoexcitation. En effet les vitesses de relaxation radiative k_f et de photoisomérisation k_p ne sont pas égales et la compétition de ces processus de desexcitation avec le FRET n'est pas équivalente.

Pour visualiser l'effet du transfert sur la fonction de distribution finale, nous représentons la projection dans le plan de l'échantillon de $f(\Omega)$ sur la figure 4.10 dans les cas où le transfert est nul et quand il atteint 50% d'efficacité. Ces courbes sont obtenues en utilisant le modèle stationnaire employé dans les chapitres 2 et 3 en remplaçant les probabilités d'absorption par $P_{abs}^{tot}(\varphi)$ en présence de FRET et en négligeant le blanchiment :

$$f(\varphi) \propto 1 - p_1 P_{abs}^{1ph/tot}(\varphi) - p_2 P_{abs}^{1,2ph/tot}(\varphi) - p_3 P_{abs}^{2ph/tot}(\varphi) \quad (4.15)$$

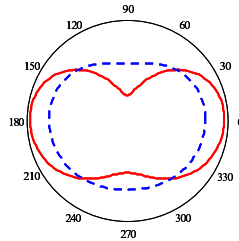


FIG. 4.10 – Projections dans le plan (X, Y) des fonctions de distributions photoinduites en l'absence de transfert (trait plein) et pour une efficacité de transfert de 50% dans (X, Y) (pointillés) avec $p_1 = p_3 = 0, 3$ et $p_2 = 0, 15$.

4.4 Conclusion

Les composantes cartésiennes des tenseurs $\mathcal{U}_{ABCDE}^J$ et $\mathcal{U}_{ABCDE}^{(FRET),(J,K)}$ qui ont permis l'ajustement des données de TPF analysées peuvent être utilisés pour l'étude des paramètres pairs de toute distribution orientationnelle de molécules d'ordre inférieur à 4. L'étude des milieux moléculaires photo-orientés a permis de valider ce formalisme.

La réponse en polarisation de l'émission de fluorescence pour différentes concentrations de DCM nous a permis de mettre en évidence que dans l'orientation optique de systèmes photochromes, l'augmentation du nombre de molécules n'implique pas nécessairement une augmentation des signaux optiques générés. En effet les molécules de colorant sont susceptibles de subir un transfert résonnant d'excitation qui réduit l'anisotropie photoinduite centro- et non-centrosymétrique. La présence de FRET signifie également que pour des concentrations élevées de colorant, le modèle stationnaire utilisé précédemment est erroné. Au cours du chapitre 3, nous avons évalué les paramètres d'ordre pairs et impairs de la fonction de distribution photoinduite de chromophores à partir de ce modèle stationnaire. Comme la symétrie de l'excitation non-centrosymétrique n'est pas modifiée par le FRET, l'évaluation des paramètres d'ordre impairs et de l'anisotropie moléculaire n'est pas remise en cause. En ce qui concerne $f_s(\Omega)$, la représentation de la fonction de distribution à partir d'une étude des anisotropies de THG et TPF induites avec des champs parallèles et perpendiculaires n'est valable qu'avec des concentrations de colorants faibles (l'expérience présentée au paragraphe 3.2.2 avait d'ailleurs été effectuée sur un échantillon DCM(0,4%)/PC). De même pour la mesure des paramètres d'ordre pairs de $f(\Omega)$ dans le plan de l'échantillon par TPF. Par contre, l'aspect cohérent de la génération de troisième harmonique permet son utilisation dans la lecture de $f_s(\Omega)$ quelle que soit la concentration en chromophores.

Les efficacités de transfert évaluées dans ce chapitre ne sont pas généralisables à d'autres colorants que le DCM. Non seulement la taille des chromophores joue sur la distance moyenne entre molécules voisines et donc sur l'efficacité de transfert mais la durée de vie des états excités métastables est prépondérante. En effet plus l'état excité est instable et moins la molécule ne dispose de temps pour transmettre son énergie à son environnement. Par conséquent les systèmes photoisomérisables "azo" sont probablement moins sensibles au FRET que les molécules avec double liaison $C=C$ comme le DCM car l'état "plié" atteint au cours de la photoisomérisation est moins stable avec des atomes d'azote.

Chapitre 5

Étude dynamique des composantes paires et impaires de l'ordre photoinduit

L'analyse de la réponse en polarisation de l'intensité de TPF d'échantillons photo-orientés de DCM nous a permis de mettre en évidence les limites du modèle stationnaire introduit dans le chapitre 2, décrivant la fonction de distribution orientationnelle induite. En particulier nous avons vu que ce modèle ne permet pas de vérifier l'interdépendance des paramètres p_1 , p_2 et p_3 quand le système est excité dans une configuration de saturation. Pour obtenir une description théorique plus correcte de l'ordre photoinduit, le modèle employé doit prendre en compte la progressivité du processus d'orientation.

Plusieurs modèles théoriques ont été développés depuis une quinzaine d'années pour décrire l'orientation de molécules photoisomérisables subissant une excitation polarisée [18, 110, 124]. Ces modèles décrivent la diffusion orientationnelle des chromophores quand ils passent de l'état *trans* à l'état *cis* après une photoexcitation anisotrope ("angular hole burning") et inversement.

Le modèle développé par M. Dumont fait intervenir les populations des états *trans* et *cis* au cours de l'orientation optique [18, 78]. En particulier l'état *trans* fondamental est peuplé à la fois par excitation optique et par relaxation thermique de l'état *cis*. Ce modèle nécessite toutefois de nombreux paramètres d'ajustement qui rendent la comparaison à des résultats expérimentaux difficile. C. Fiorini *et al* ont simplifié ce modèle en ne différenciant pas les états photoisomères [110] et l'ont appliqué à l'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de SHG et donc des paramètres d'ordre im-

pairs de la distribution photoinduite. Il est ainsi possible de déduire les paramètres physiques qui influent le plus sur l'efficacité de l'orientation. En particulier le rapport entre les vitesses de diffusion brownienne des molécules photoexcitées et des molécules au repos est un paramètre primordial qui permet d'expliquer les différences de comportement dynamique des polymères dopés et greffés [110].

Au cours de ce chapitre, nous allons suivre la même ligne directrice en simplifiant le modèle de M. Dumont dans l'esprit de la référence [110] et en nous intéressant cette fois aux paramètres d'ordre pairs et impairs. Dans un premier temps, nous allons décrire le modèle dynamique choisi et justifier les hypothèses effectuées pour pouvoir réduire le nombre de variables d'ajustement. Puis nous comparerons ces résultats théoriques aux données expérimentales obtenues pour l'orientation d'échantillons de DCM(0,4%)/PC avec différentes intensités d'excitation incidentes. Nous allons pouvoir ainsi évaluer l'importance relative des contributions des processus de photo-orientation et de photodestruction et vérifier que l'ordre photoinduit ne résulte pas seulement d'un processus de photo-blanchiment anisotrope. De plus, il sera possible de vérifier la relation entre p_2 et (p_1, p_3) ainsi que l'hypothèse de saturation optique du milieu moléculaire.

5.1 Modèle dynamique considéré

Pour simplifier le modèle considéré, nous allons nous intéresser à l'orientation de molécules unidimensionnelles excitées par des champs polarisés linéairement parallèles. Dans ce cas l'orientation des molécules est complètement définie par l'angle d'Euler φ entre l'axe commun de polarisation $\mathbf{X}$ et l'axe moléculaire $\mathbf{z}$. L'évolution de l'ordre photoinduit peut donc s'exprimer en fonction du nombre de molécules dans une direction φ donnée à un temps t : $N(\varphi, t)$. Nous ne différencions donc pas les états *cis* et *trans* du DCM et la distribution angulaire moléculaire s'exprime comme $f(\varphi, t) = N(\varphi, t)/N$ où N est le nombre total de chromophores considérés. Ceci est une approximation forte car les non-linéarités de ces deux états ne sont pas identiques, de même que leurs fréquences résonnantes d'absorption et leurs constantes de diffusion. En particulier la forme *cis* possède un volume moléculaire plus faible et diffuse donc légèrement plus vite. Cette différence ne suffit toutefois pas à expliquer la réorientation moléculaire photoinduite de molécules photoisomérisables. Il faut pour cela considérer l'ouverture du volume de diffusion des molécules au cours de la photoisomérisation qui explique la diffusion orientationnelle plus rapide des chromophores excités qu'ils soient dans leur forme *cis* ou *trans*.

5.1.1 Equation de diffusion

En l'absence de photoexcitation, l'évolution de $N(\varphi, t)$ est obtenue en résolvant l'équation de diffusion angulaire avec d la constante de diffusion brownienne isotrope :

$$\frac{\partial N(\varphi, t)}{\partial t} = d\Delta[N(\varphi, t)] \quad (5.1)$$

Dans le cas de champs d'excitation parallèles, on a montré que la photoexcitation instantanée peut également s'exprimer en fonction de φ selon :

$$P_{abs}(\varphi) = p_1 \cos(\varphi)^2 + p_2 \cos(\varphi)^3 + p_3 \cos(\varphi)^4 \quad (5.2)$$

Les paramètres p_i diffèrent des coefficients introduits dans le chapitre 2. En effet, dans le modèle stationnaire, les coefficients p_i sont intégrés sur toute la durée de l'expérience alors que dans l'équation (5.2), ils sont exprimés par unité de temps. L'équation (5.2) suppose de plus l'absence de transfert résonnant d'excitation entre chromophores voisins. Ceci reste une approximation même avec les échantillons peu concentrés (DCM(0,4%)/PC) que nous avons choisi d'utiliser.

Différentes descriptions théoriques de la réorientation des molécules excitées ont été avancées : réorientation dans un cône [124] ou isotrope [110], ou encore diffusion dans un état virtuel possédant un coefficient de diffusion plus élevé [18]. Pour mettre en exergue que le facteur principal expliquant l'orientation est l'ouverture du volume de diffusion angulaire, nous supposons simplement que les molécules excitées diffusent avec une constante R' supérieure à d :

$$\frac{\partial N(\varphi, t)}{\partial t} = d\Delta[N(\varphi, t) - P_{abs}(\varphi)N(\varphi, t)] + R'\Delta[P_{abs}(\varphi)N(\varphi, t)], \quad (5.3)$$

où $P_{abs}(\varphi)N(\varphi, t)$ est la population excitée instantanée. La référence [110] explique d'ailleurs que le facteur primordial dans l'efficacité du processus d'orientation optique est le rapport des vitesses de diffusion avec et sans excitation, soit R'/d . Toutefois l'étude des anisotropies de TPF dans le chapitre 3 a démontré l'importance du photo-blanchiment. L'équation donnant l'évolution temporelle de la distribution des molécules doit donc faire intervenir un paramètre D de photodestruction avec une disparition d'une fraction des molécules excitées par unité de temps :

$$\frac{\partial N(\varphi, t)}{\partial t} = -DP_{abs}(\varphi)N(\varphi, t) + d\Delta N(\varphi, t) + (R' - d)(1 - D)\Delta[P_{abs}(\varphi)N(\varphi, t)] \quad (5.4)$$

Le facteur $1 - D$ du terme de diffusion photoinduite prend en compte la disparition des molécules blanchies qui ne vont donc pas se réorienter. L'équation (5.4) sous-entend que la photodestruction est isotrope depuis l'état excité des états *trans* et *cis*

et dépend linéairement de p_1 , p_2 et p_3 . Une dépendance du blanchiment avec un ordre supérieur des coefficients p_i pourrait être envisagée de part la nature radicalaire des réactions de la molécule excitée avec l'oxygène qui conduit en général à des réactions en chaîne. Soit $R = (R' - d)(1 - D)$, l'équation (5.4) devient :

$$\frac{\partial N(\varphi, t)}{\partial t} = -DP_{abs}(\varphi)N(\varphi, t) + d\Delta N(\varphi, t) + R\Delta[P_{abs}(\varphi)N(\varphi, t)] \quad (5.5)$$

Cette équation met en évidence que l'efficacité de l'orientation optique dépend du poids relatif de trois processus : la diffusion brownienne isotrope, la diffusion angulaire photoinduite et le blanchiment photoinduit.

5.1.2 Décomposition sur les polynômes de Legendre

Comme nous nous sommes limités à un processus d'excitation ne dépendant que d'un angle φ , nous pouvons développer $N(\varphi, t)$ et $P_{abs}(\varphi)$ sur les polynômes de Legendre de $\cos(\varphi)$: $N(\varphi, t) = \sum_J N^J(t)P^J(\cos(\varphi))$ et $P_{abs}(\varphi) = \sum_J p^J P^J(\cos(\varphi))$. Le nombre N de molécules concernées par l'excitation est alors égal à $(1/2)N^{J=0}$. Le facteur $1/2$ provient du choix des polynômes de Legendre qui est une base orthogonale non-normalisée. En projetant l'équation (5.5) sur ces vecteurs de base, on obtient un système d'équation reliant les coefficients N^J :

$$\frac{dN^J(t)}{dt} = -dJ(J+1)N^J(t) - 2(D + J(J+1)R) \sum_{K,L} \begin{pmatrix} J & K & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 N^K(t)p^L \quad (5.6)$$

Toujours dans un soucis de simplicité, le développement est limité à $J = 4$. C'est la valeur la plus faible à prendre en compte pour pouvoir étudier l'orientation tout-optique où les probabilités d'excitations à 1 et 2 photons sont choisies selon un ordre de grandeur similaire.

On obtient ainsi un système de cinq équations différentielles du premier ordre couplées. En écrivant $N(t) = [N^0(t), N^1(t), N^2(t), N^3(t), N^4(t)]$ avec $N(0) = [2N, 0, 0, 0, 0]$, le système devient :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -2MN(t), \quad (5.7)$$

où la matrice M est évaluée à partir des coefficients $3J$ et des composantes sphériques de la probabilité d'excitation :

$$p^0 = \frac{p_1}{3} + \frac{p_3}{5}, \quad p^1 = \frac{3p_2}{5}, \quad p^2 = \frac{2p_1}{3} + \frac{4p_3}{7}, \quad p^3 = \frac{2p_2}{5}, \quad p^4 = \frac{8p_3}{35} \quad (5.8)$$

La matrice M s'exprime donc comme :

$$\left(\begin{array}{ccccc} Dp^0 & Dp^{1\frac{1}{3}} & Dp^{2\frac{1}{5}} & Dp^{3\frac{1}{7}} & Dp^{4\frac{1}{9}} \\ (2R+D)p^{1\frac{1}{3}} & d+(2R+D)\times \\ & (p^{0\frac{1}{3}}+p^{2\frac{2}{15}}) & (2R+D)\times \\ & & (p^{1\frac{2}{15}}+p^{3\frac{3}{35}}) & (2R+D)\times \\ & & & (p^{2\frac{3}{35}}+p^{4\frac{4}{63}}) & (2R+D)p^{3\frac{4}{63}} \\ (6R+D)p^{2\frac{1}{5}} & (6R+D)\times \\ & (p^{0\frac{1}{5}}+p^{3\frac{3}{35}}) & 3d+(6R+D)\times \\ & & (p^{0\frac{1}{5}}+p^{2\frac{2}{35}}+p^{4\frac{2}{35}}) & (6R+D)\times \\ & & & (p^{1\frac{3}{35}}+p^{3\frac{4}{105}}) & (6R+D)\times \\ & & & & (p^{2\frac{2}{35}}+p^{4\frac{20}{693}}) \\ (12R+D)p^{3\frac{1}{7}} & (12R+D)\times \\ & (p^{2\frac{3}{35}}+p^{4\frac{4}{63}}) & (12R+D)\times \\ & & (p^{1\frac{3}{35}}+p^{3\frac{4}{105}}) & 6d+(12R+D)\times \\ & & & (p^{0\frac{1}{7}}+p^{2\frac{4}{105}}+p^{4\frac{2}{77}}) & (12R+D)\times \\ & & & & (p^{1\frac{4}{63}}+p^{3\frac{2}{77}}) \\ (20R+D)p^{4\frac{1}{9}} & (20R+D)\times \\ & (p^{3\frac{4}{63}}) & (20R+D)\times \\ & & (p^{2\frac{2}{35}}+p^{4\frac{20}{693}}) & (20R+D)\times \\ & & & (p^{1\frac{4}{63}}+p^{3\frac{2}{77}}) & 10d+(20R+D)\times \\ & & & & (p^{0\frac{1}{9}}+p^{2\frac{20}{693}}+p^{4\frac{18}{1001}}) \end{array} \right)$$

La résolution de ce système avec le logiciel Mathcad 8 permet d'obtenir les composantes sphériques $N^J(t)$ et donc l'évolution temporelle de la distribution moléculaire en fonction de 6 paramètres : p_1 , p_2 , p_3 , D , R' et d . Pour comparer cette fonction de distribution théorique aux données expérimentales, nous allons exprimer les réponses en polarisation des intensités de SHG, THG et TPF dans le plan de l'échantillon en fonction du temps.

5.1.3 Réponses en polarisation des intensités de SHG, THG et TPF

Pour permettre le développement sur les polynômes de Legendre de $N(\varphi, t)$ et $P_{abs}(\varphi)$, l'axe $\mathbf{Z}$ du repère doit être l'axe de plus haute symétrie de l'ordre moléculaire qui est ici l'axe $\mathbf{X}$. Comme au cours des chapitres 3 et 4, nous allons effectuer une rotation du repère de travail d'un angle $\pi/2$ (voir Annexe D). Dans le nouveau repère, $N(\varphi, t)$ dépend alors des fonctions $N_m^J(t)$ exprimées par :

$$N_m^J(t) = D_{0m}^J \left(\frac{\pi}{2}, 0, 0 \right) N^J(t) \quad (5.9)$$

Les coefficients $D_{0m}^J \left(\frac{\pi}{2}, 0, 0 \right)$ sont évalués dans l'Annexe D. Les réponses en polarisations des intensités de SHG, THG et TPF sont alors exprimées par l'équation (D.4) en remplaçant Nf^J par $N^J(t)$:

$$\begin{aligned} I_X^{2\omega}(\phi, t) &= \left| \sum_{m,J=1,3} \frac{1}{2J+1} D_{0m}^J \left(\frac{\pi}{2}, 0, 0 \right) \beta_0^J N^J(t) F_X^{(2)J*}(\phi) \right|^2 \\ I_X^{3\omega}(\phi, t) &= \left| \sum_{m,J=0,2,4} \frac{1}{2J+1} D_{0m}^J \left(\frac{\pi}{2}, 0, 0 \right) \gamma_0^J N^J(t) F_X^{(3)J*}(\phi) \right|^2 \\ I^{F2ph}(\phi, t) &= \sum_{m,J=0,2,4,6} \frac{1}{2J+1} D_{0m}^J \left(\frac{\pi}{2}, 0, 0 \right) [Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\gamma_{abs})]_0^J N^J(t) F^{2ph}_m^{J*}(\phi) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Le nombre important de paramètres dont dépendent les fonctions $N^J(t)$ ne permet pas d'évaluer directement les coefficients p_1, p_2, p_3, D, R' et d à partir de l'évolution temporelle des signaux. Par contre en analysant plusieurs expériences effectuées avec des intensités d'excitation variables, nous allons pouvoir analyser la dépendance des coefficients p_i avec les intensités incidentes. En pratique, nous allons considérer un ensemble de coefficients (D, R', d) permettant d'ajuster les différentes courbes expérimentales de dynamique et de réponse en polarisation en variant p_1, p_2 et p_3 .

5.2 Analyse expérimentale

Les échantillons utilisés sont composés de polycarbonate dopé par du DCM de concentration massique 0,4%. Cette concentration a été choisie pour limiter l'influence du FRET sur l'orientation optique tout en conservant un rapport signal sur bruit suffisant. Le montage expérimental utilisé ici est identique à celui de la figure 3.2 puisque la sonde des paramètres d'ordre pairs et impairs est effectuée en mesurant simultanément la génération de second harmonique et la fluorescence induite à deux photons sans analyseur.

5.2.1 Paramètres dynamiques considérés

Les expériences d'orientation sont menées avec trois intensités du champ fondamental ($I^\omega = 0,28 J/cm^2$; $0,6 J/cm^2$ et $1,2 J/cm^2$) pour lesquelles l'intensité de l'harmonique varie de 0 à $2,4 mJ/cm^2$. Étant donné la nature multi-exponentielle des courbes temporelles mesurées (voir figures 5.1 à 5.11), il n'est pas possible d'obtenir un ajustement correct des données expérimentales pour un unique couple (R', d) , c'est à dire pour une unique taille des cavités de libre rotation des molécules dans la matrice amorphe. Ce phénomène découle de la distribution des tailles de pores dans le polymère évoquée dans la référence [75]. Les essais multiples d'ajustement des données expérimentales ont montré la nécessité de différencier des pores où la diffusion des molécules est plus ou moins aisée. En pratique nous avons été conduits à introduire 4 couples (R'_i, d_i) correspondants à des pores de tailles décroissantes et donc à des coefficients d_i décroissants. L'équation de diffusion est résolue pour chaque couple et les fonctions de distribution finales sont ajoutées avec des poids identiques (25%). Les valeurs des coefficients d_i ne sont pas uniques mais correspondent à l'obtention d'ajustements satisfaisants des signaux mesurés avec en pratique : $d_1/d_4 = 8000$, $d_2/d_4 = 1000$ et $d_3/d_4 = 200$.

Pour une cavité de grande taille, la diffusion orientationnelle des molécules photoexcitées est quasi identique à celle des molécules au repos. Les ajustements de toutes les données ont été effectués avec $R'_1/d_1 = 3, 5$. La diminution des dimensions des cavités se traduit par un rapport R'/d croissant avec : $R'_2/d_2 = 4$, $R'_3/d_3 = 10$ et $R'_4/d_4 = 20$. Comme expliqué dans la référence [75], la présence de cavités où la diffusion brownienne isotrope est lente explique l'obtention d'un ordre photoinduit stationnaire après orientation. Par contre l'amplitude du coefficient d_1 (et dans une moindre mesure d_2) va induire une diminution notable de l'anisotropie de la distribution des chromophores.

Le but ici n'est pas d'évaluer précisément des constantes physiques de la matrice polymère mais de mettre au point un modèle dynamique invariant sur lequel nous allons pouvoir étudier l'évolution des paramètres p_1 , p_2 et p_3 en fonction de I^ω et $I^{2\omega}$. C'est pourquoi nous donnons uniquement des valeurs relatives des paramètres (R'_i, d_i) sans préciser les incertitudes. Les ajustements ont été effectués avec une constante de diffusion des molécules photoexcitées dans les plus petites cavités de $R'_4 = 10^{-3} s^{-1}$.

L'ajustement des données expérimentales des intensités de SHG et de TPF comparées au modèle théorique a montré que le blanchiment photoinduit a une dynamique plus lente que la réorientation. En pratique le paramètre D qui a permis de rendre compte des signaux mesurés pour différentes intensités de pompe correspond à $R'_4/D = 10$. Mis à part sur les figures 5.2, 5.3 et 5.15, ces paramètres sont conservés constants tout au long de ce chapitre.

Nous présentons sur la figure 5.1-a la dynamique d'évolution des intensités de SHG et TPF quand l'échantillon est excité avec ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$) ainsi que l'anisotropie finale (figure 5.1-e) des signaux de TPF ajustés à l'aide du modèle décrit ci-dessus. Cet ajustement nous permet de suivre l'évolution de la réponse en polarisation de l'intensité de TPF au cours de l'orientation comme nous le montrons sur les figures 5.1-b, -c et -d (pour des raisons pratiques seule la réponse en polarisation finale est mesurée).

Nous avons superposé en figure 5.2 les données expérimentales précédentes et l'évolution théorique attendue des signaux de SHG et TPF sans photo-blanchiment. Dans ce cas l'ordre photoinduit atteint un niveau stationnaire et l'intensité de SHG finale sans photodestruction est supérieure aux données expérimentales. La réponse en polarisation de l'intensité de TPF comparée à la fluorescence initiale vérifie la conservation du nombre de chromophores concernés par l'orientation.

Nous avons représenté en figure 5.3 l'ajustement des données expérimentales en utilisant uniquement une hypothèse de blanchiment anisotrope sans réorientation pho-

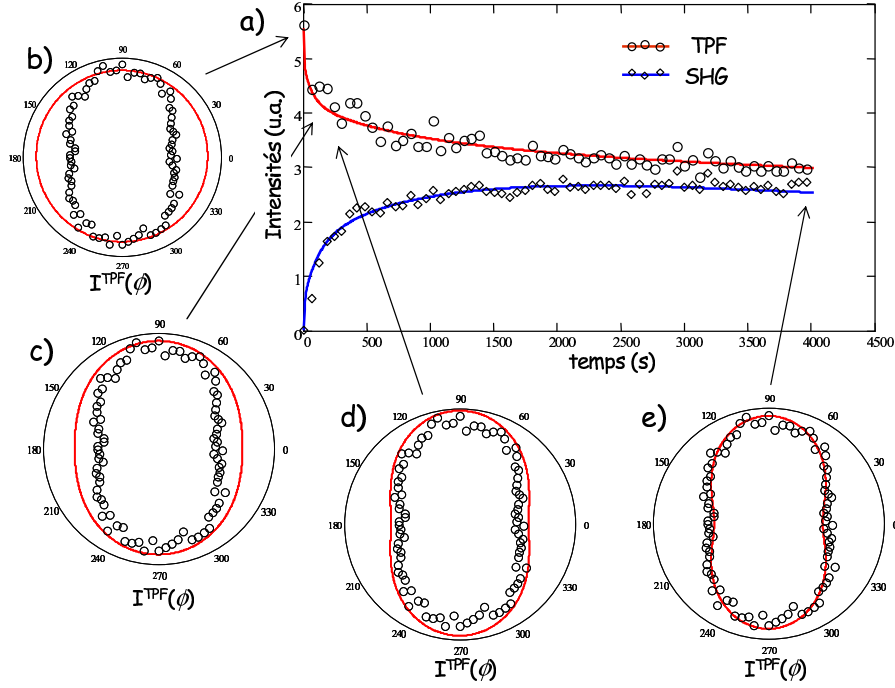


FIG. 5.1 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$). Réponse en polarisation des signaux de TPF après orientation (cercles) comparée aux courbes théoriques obtenues à $t = 0s$ (b), $t = 20s$ (c), $t = 400s$ (d) et $t = 4000s$ (e). Paramètres de l'ajustement : $p_1 = 0,3$; $p_2 = 0,26$; $p_3 = 0,55$; $R'_1 = 1,4 s^{-1}$; $d_1 = 0,4 s^{-1}$; $R'_2 = 0,2 s^{-1}$; $d_2 = 0,05 s^{-1}$; $R'_3 = 10^{-2} s^{-1}$; $d_3 = 10^{-3} s^{-1}$; $R'_4 = 10^{-3} s^{-1}$; $d_4 = 5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$; $D = 10^{-4} s^{-1}$. Mis à part les coefficients p_i , les autres paramètres d'ajustements sont conservés constants par la suite.

toinduite ($R = 0$). Les courbes théoriques présentent un comportement dynamique bien distinct des données expérimentales. En particulier la croissance rapide des signaux expérimentaux de SHG au début de l'orientation n'est pas vérifiée. La modélisation par un blanchiment non-centrosymétrique, qui est insensible à la distribution des tailles de pores du polymère, présente au contraire une tangente nulle à $t = 0s$ sur la courbe d'évolution de l'intensité de SHG avec le temps. Cette tangente nulle est due à la sensibilité de l'intensité de SHG au carré de la susceptibilité quadratique macroscopique $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)(t)$ qui est nulle avant orientation. Elle n'est pas visible sur les signaux expérimentaux de SHG à cause des cavités de grandes tailles dans le polymère qui entraînent une augmentation rapide de l'intensité de second harmonique à l'échelle temporelle de l'expérience.

La figure 5.3 montre bien que le comportement dynamique des signaux de SHG et

de TPF ne peut être expliqué par un modèle de blanchiment anisotrope mais nécessite une réorientation des chromophores sensible au désordre structural de la matrice amorphe. On vérifie toutefois qu'un ordre non-centrosymétrique peut être induit dans un milieu non-photoisomérisable par blanchiment anisotrope si l'excitation est arrêtée avant disparition totale des chromophores.

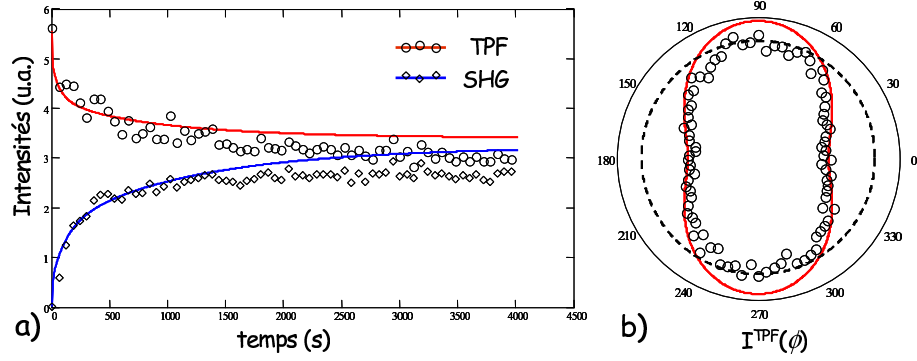


FIG. 5.2 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques sans blanchiment (traits continus) pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$). b) : Réponse en polarisation des signaux de TPF après orientation (cercles) comparée à la fluorescence initiale (pointillés) et à la fluorescence finale en l'absence de blanchiment (trait continu). Les paramètres du modèle dynamique sont identiques à la figure 5.1 à part $D = 0 s^{-1}$

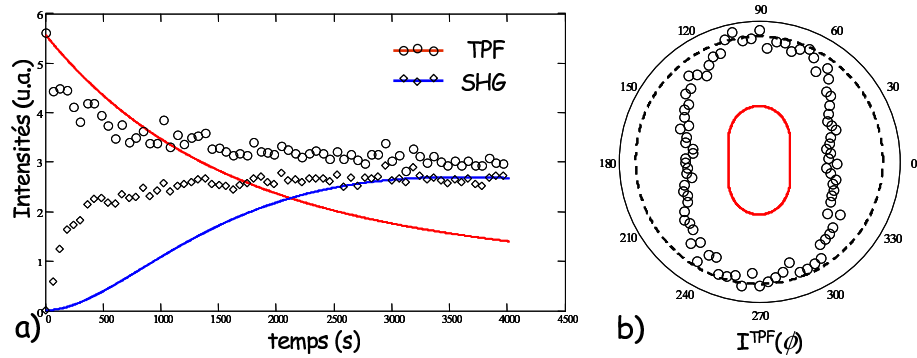


FIG. 5.3 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques sans réorientation photoinduite (traits continus) pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$). b) : Réponse en polarisation des signaux de TPF après orientation (cercles) comparée à la fluorescence initiale (pointillés) et à la fluorescence finale en l'absence de réorientation photoinduite (trait continu). Les paramètres d'ajustement sont : $p_1 = 0,18$; $p_2 = 0,3$; $p_3 = 0,2$ et $D = 2 \cdot 10^{-3}$.

5.2.2 Orientation optique induite par l'onde fondamentale uniquement

Les premières données expérimentales analysées correspondent à des expériences où $I^{2\omega}$ est nul et donc $p_1 = p_2 = 0$ (les signaux de SHG sont alors nuls). L'orientation des molécules est donc due à l'effet Weigert à deux photons. Le modèle dynamique est utilisé pour ajuster à la fois l'évolution temporelle et la réponse en polarisation finale de l'intensité de TPF. Les données expérimentales et les courbes théoriques sont représentées sur les figures 5.4, 5.5 et 5.6 pour les différentes intensités du champ fondamental. Les paramètres p_3 évalués dépendent de la valeur des constantes de diffusion choisies. C'est pourquoi nous allons normaliser la valeur maximale de p_3 (pour $I^\omega = 1, 2 J/cm^2$) à 1 aux incertitudes expérimentales près.

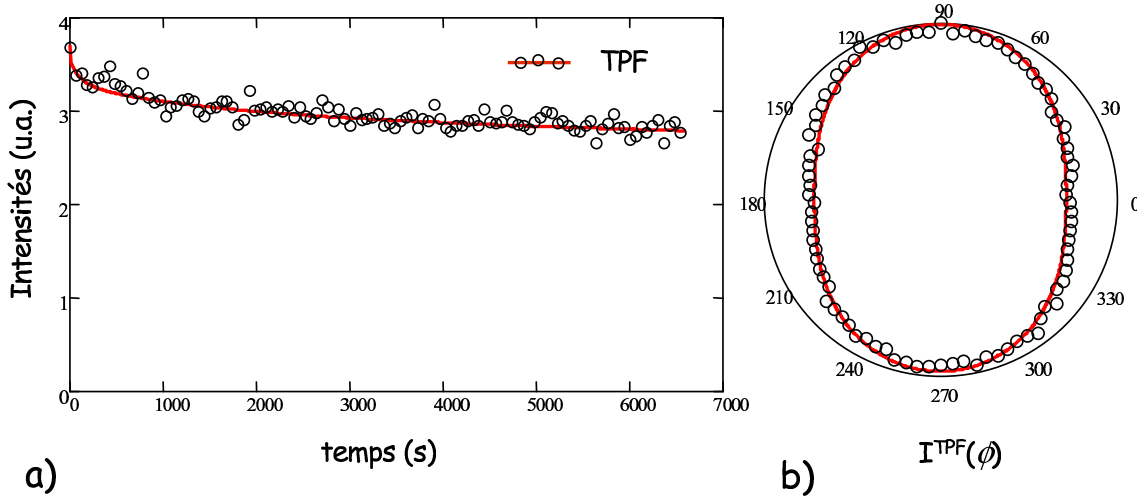


FIG. 5.4 – a) : Dynamique d'évolution des signaux de TPF expérimentaux (cercles) théoriques (trait continu) pour $I^\omega = 0,28 J/cm^2$ ($p_3 = 0,25$ et les paramètres dynamiques sont inchangés). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

La qualité des ajustements est satisfaisante sauf dans le cas de la réponse en polarisation de l'intensité de TPF pour $I^\omega = 1, 2 J/cm^2$. Cette erreur correspond probablement à une erreur de recouvrement spatial entre les zones de focalisation des champs d'écriture et de lecture introduite par le filtre F_1 coupant le champ harmonique (voir figure 3.2).

La figure 5.7 présente l'évolution de $p_3(I^\omega)$ en fonction de I^{ω^2} à partir des paramètres estimés précédemment. Cette figure montre que l'augmentation de l'intensité du champ incident fondamental s'accompagne d'une saturation de p_3 et donc de

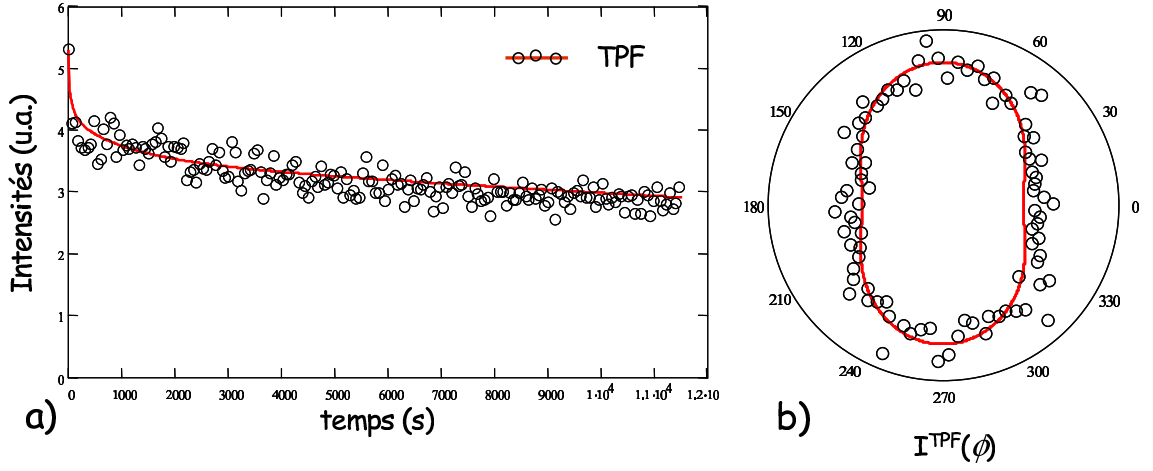


FIG. 5.5 – a) : Dynamique d'évolution des signaux de TPF expérimentaux (cercles) théoriques (trait continu) pour $I^\omega = 0,6 J/cm^2$ ($p_3 = 0,55$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

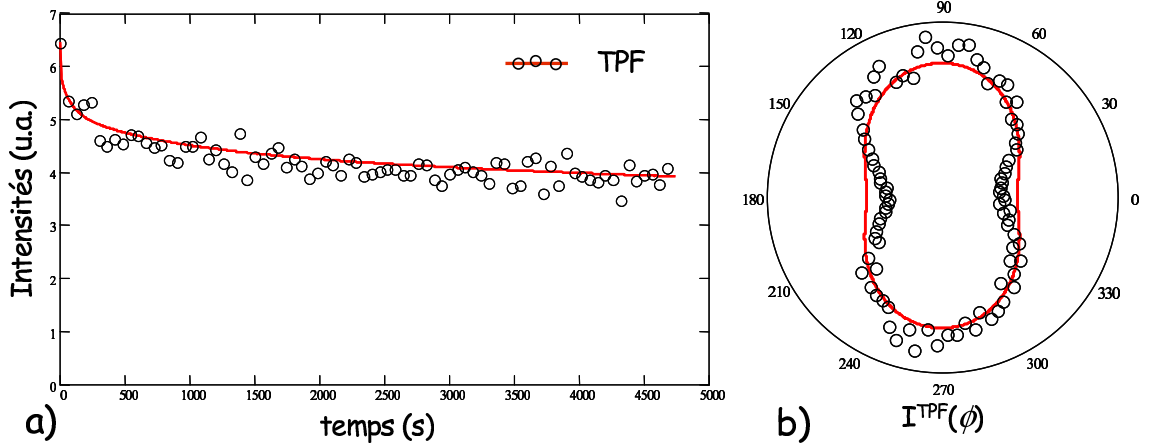


FIG. 5.6 – a) : Dynamique d'évolution des signaux de TPF expérimentaux (cercles) théoriques (trait continu) pour $I^\omega = 1,2 J/cm^2$ ($p_3 = 0,6$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

l'excitation du système. En absence de saturation, le paramètre p_3 est en théorie proportionnel à $(I^\omega)^2$. Les barres d'incertitude correspondent à l'incertitude d'environ 10% sur les intensités mesurées et à l'incertitude de l'ajustement d'environ 10% également.

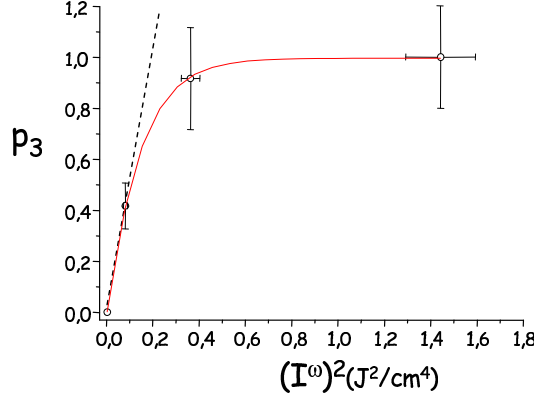


FIG. 5.7 – Évolution du paramètre p_3 en fonction du carré l'intensité fondamentale I^ω . La droite en trait pointillé correspond qualitativement à l'évolution de p_3 sans saturation du système. La courbe en trait continu est tracée à la main.

L'excitation à 2 photons perd en efficacité par saturation du niveau excité pour des intensités fondamentales supérieures à 500 mJ/cm^2 avec saturation totale à 800 mJ/cm^2 . Ceci correspond à une section efficace d'absorption à deux photons de l'ordre de $\sigma_{2ph} \approx 100 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ (voir chapitre 3 et référence [113]). Cette surestimation de σ_{2ph} pour le DCM à 532nm provient probablement de l'incertitude sur la mesure du diamètre de focalisation (estimé à l'aide d'un microscope polarisé). La valeur de ce diamètre intervient à l'ordre 4 dans le calcul de la section efficace d'absorption à deux photons et peut expliquer un facteur 10 sur σ_{2ph} . Par comparaison, des molécules optimisées pour l'absorption à deux photons présentent des σ_{2ph} pouvant atteindre $2850 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon}$ à résonnance [41].

5.2.3 Orientation optique combinant des excitations à un et deux photons

En conservant les valeurs précédentes de p_3 pour une intensité donnée du champ fondamental, nous analysons les données expérimentales obtenues en orientant le même échantillon de DCM avec une intensité harmonique non-nulle. Les figures 5.8 à 5.12 présentent l'évolution des signaux de SHG et de TPF au cours de l'orientation ainsi que la réponse en polarisation de l'intensité de TPF après orientation pour diffé-

rentes intensités incidentes. Nous ne représentons pas ici les réponses en polarisation de l'intensité de SHG qui sont identiques (à leurs amplitudes près) quelque soient les intensités incidentes. Les intensités TPF et SHG sont exprimées en unités arbitraires, l'optimisation des paramètres d'ordre impair étant discutée par la suite.

Les courbes théoriques permettent d'évaluer des paramètres p_1 et p_2 pour les différents couples d'intensité en conservant les paramètres dynamiques (R'_i, d_i, D) constants. La difficulté de recouvrir parfaitement les aires d'excitation pendant l'écriture et la lecture de l'ordre photoinduit introduit à nouveau une incertitude expérimentale sur l'ajustement des courbes expérimentales d'anisotropie de TPF, en particulier dans le cas ($I^\omega = 1, 2 J/cm^2; I^{2\omega} = 0, 3 mJ/cm^2$) (figure 5.12). On remarque de plus que le modèle dynamique introduit dans ce chapitre n'est pas pleinement satisfaisant comparé aux données expérimentales obtenues avec des intensités incidentes intenses. Il est probable que dans ces cas des excitations non-linéaires d'ordre supérieur influencent le processus d'orientation optique.

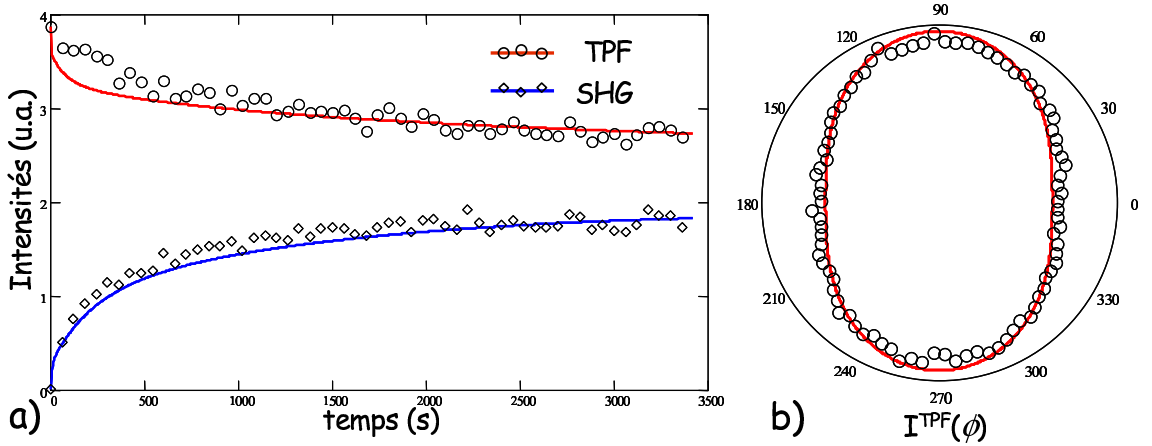


FIG. 5.8 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 0, 28 J/cm^2; I^{2\omega} = 0, 3 mJ/cm^2$) avec ($p_1 = 0, 22; p_2 = 0, 3; p_3 = 0, 25$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

Pour les figures 5.9 et 5.11, les valeurs du paramètre p_1 sont supérieures à 1. Il faut se rappeler que dans le modèle dynamique employé, les coefficients p_i sont systématiquement multipliés par R ou D . Par conséquent une valeur de p_1 supérieure à 1 n'est pas physiquement aberrante mais implique simplement que les paramètres dynamiques utilisés dans les ajustements ne sont pas des constantes structurales réelles de la matrice amorphe.

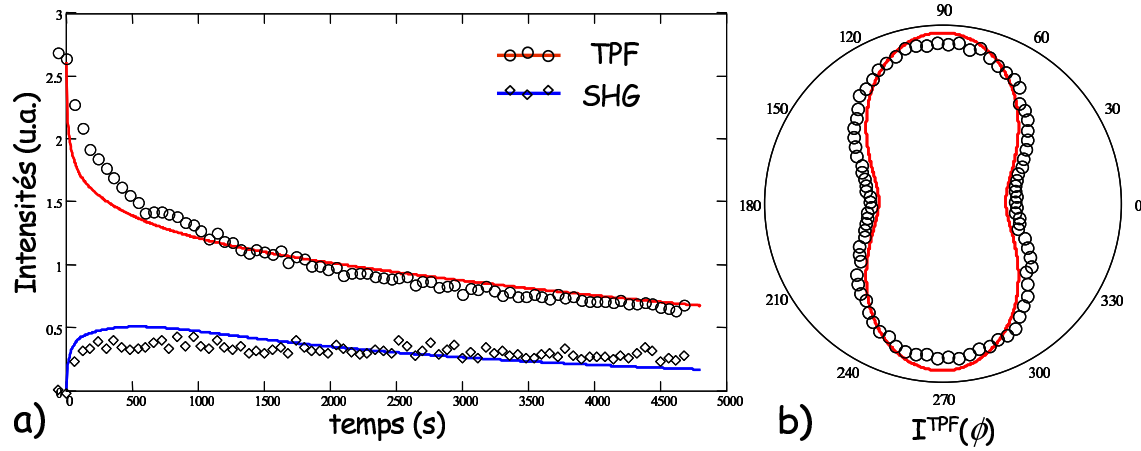


FIG. 5.9 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 0,28 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 2,4 mJ/cm^2$) avec ($p_1 = 2$; $p_2 = 0,7$; $p_3 = 0,25$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

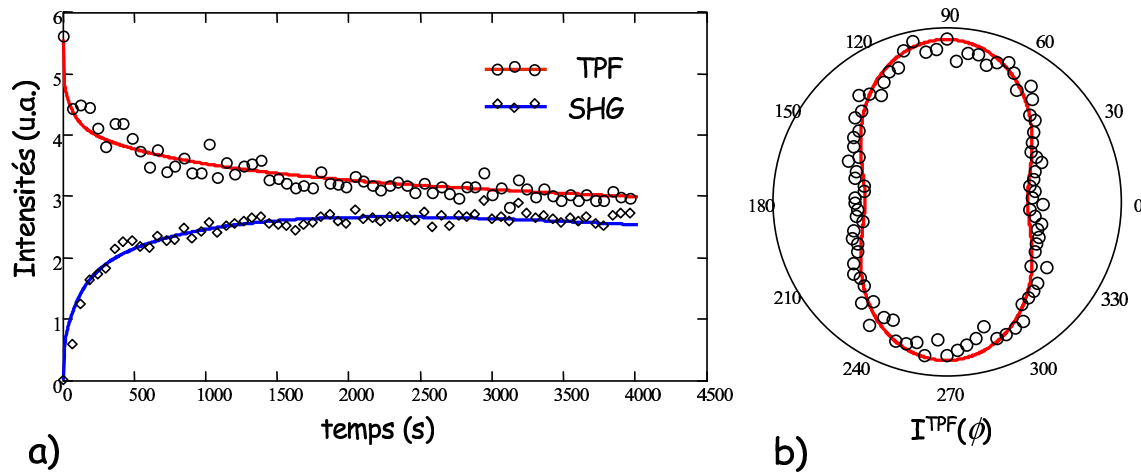


FIG. 5.10 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$) avec ($p_1 = 0,3$; $p_2 = 0,26$; $p_3 = 0,55$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

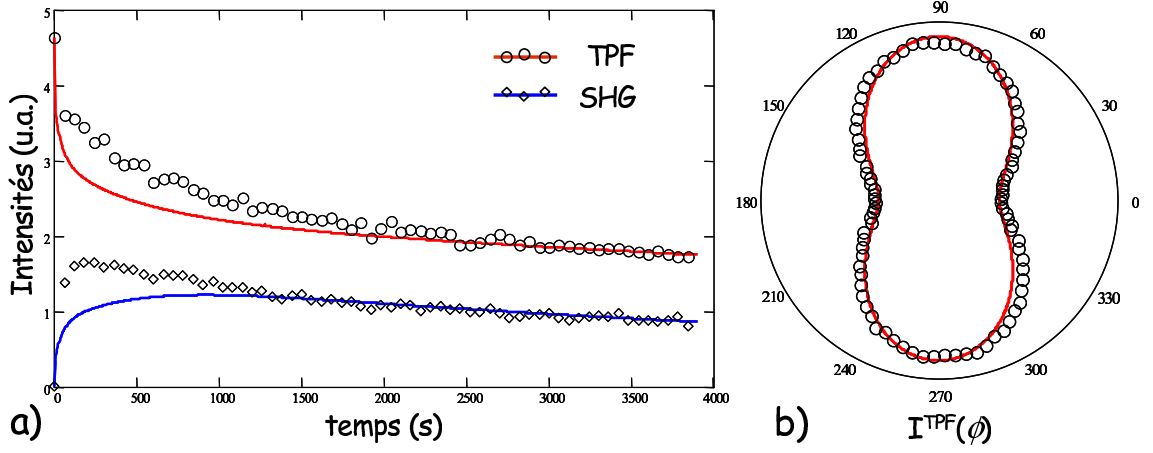


FIG. 5.11 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 2,4 mJ/cm^2$) avec ($p_1 = 1, 2$; $p_2 = 0, 5$; $p_3 = 0, 55$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

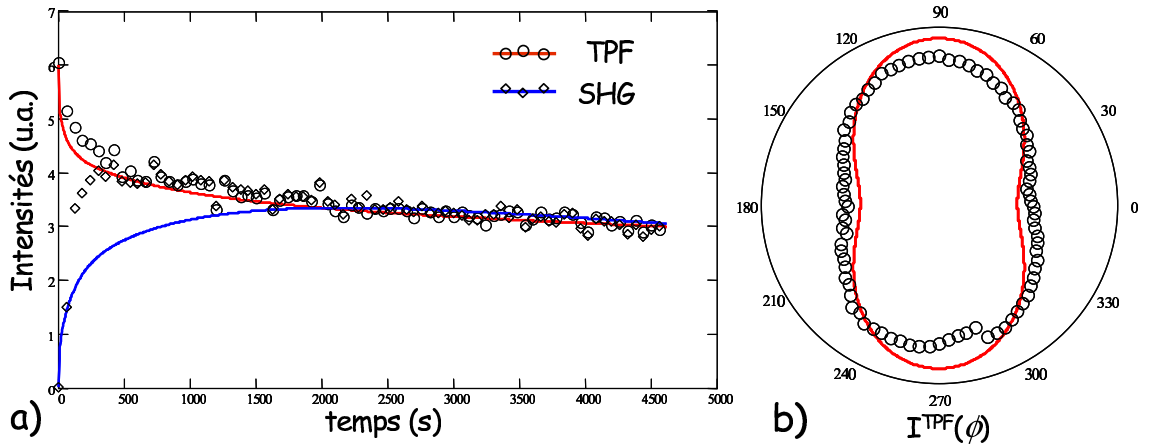


FIG. 5.12 – a) : Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et TPF (cercles) et courbes théoriques ajustées (traits continus) pour ($I^\omega = 1,2 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0,3 mJ/cm^2$) avec ($p_1 = 0,35$; $p_2 = 0,16$; $p_3 = 0,6$). b) : Réponses en polarisation expérimentale (cercles) et théorique (trait continu) des signaux de TPF après orientation.

La comparaison des figures 5.8/5.9 et 5.10/5.11 montre que pour une même intensité fondamentale, augmenter l'intensité du champ harmonique n'entraîne pas une augmentation de la non-centrosymétrie photoinduite. En effet l'intensité SHG maximale de la courbe 5.10-a est supérieure à celle de la courbe 5.11-a. Toutefois les paramètres d'ajustements montrent que $p_2(I^{2\omega}=0, 3mJ/cm^2) < p_2(I^{2\omega}=2, 4mJ/cm^2)$. Par conséquent l'intensité SHG supérieure de la courbe 5.10-a n'est pas due à l'optimisation du paramètre p_2 mais à un photo-blanchiment inférieur pour $I^{2\omega} = 0, 3mJ/cm^2$.

Comme expliqué au cours du chapitre 3, dans le cas d'une orientation optique par des champs polarisés parallèlement il n'est pas possible de différencier les effets des excitations à un et deux photons. C'est pourquoi une valeur du couple (p_1, p_3) ne peut être évaluée rigoureusement. Toutefois, en fixant p_3 pour une intensité I^ω donnée, il est possible d'étudier la saturation du paramètre p_1 quand $I^{2\omega}$ augmente. Nous présentons sur la figure 5.13 l'évolution des paramètres p_1 (normalisés à 1 pour $I^\omega = 0, 28J/cm^2/cm^2$ et $I^{2\omega} = 2, 4mJ/cm^2$) pour deux intensités fondamentales : $I^\omega = 0, 28J/cm^2$ et $0, 6J/cm^2$.

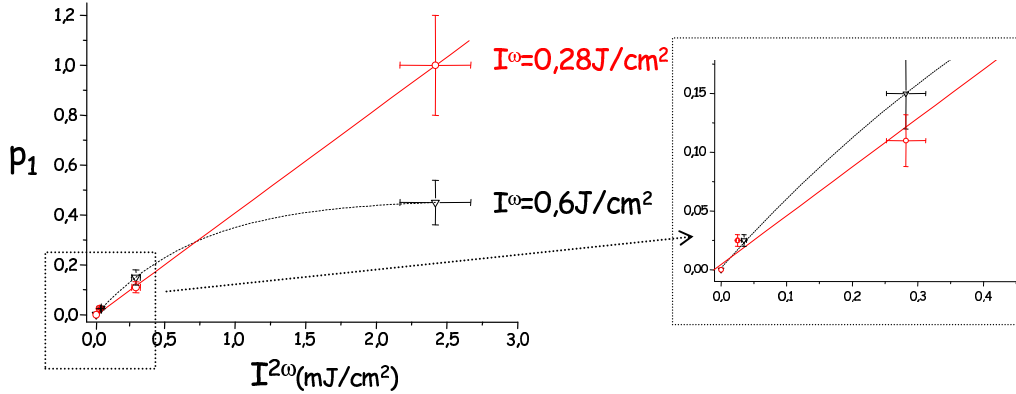


FIG. 5.13 – Évolution du paramètre p_1 en fonction de l'intensité harmonique $I^{2\omega}$ pour $I^\omega = 0, 28J/cm^2$ (cercles) et $0, 6J/cm^2$ (triangle). La droite en trait continu correspond à l'ajustement linéaire pour $I^\omega = 0, 28J/cm^2$ (corrélation=0,9998). La courbe en pointillés est tracée à la main.

Dans le cas $I^\omega = 0, 28J/cm^2$, il n'y a pas saturation du milieu puisque p_1 suit une loi affine en $I^{2\omega}$. Par contre pour $I^\omega = 0, 6J/cm^2$, le processus d'excitation sature en augmentant l'intensité du champ harmonique. On remarque de plus que pour $I^{2\omega} = 30\mu J/cm^2$ et $300\mu J/cm^2$, le paramètre p_1 est indépendant de l'intensité de I^ω . Le système n'est alors pas encore saturé. Par contre pour $I^{2\omega} = 2, 4mJ/cm^2$, p_1 diminue avec I^ω . La saturation en photons devient effective et l'hypothèse que p_3 est fixé

pour une intensité I^ω donnée n'est alors plus valable.

Intéressons nous à présent à la dépendance du paramètre p_2 avec les intensités incidentes. Comme sur la figure 3.18, nous traçons sur la figure 5.14 l'évolution de p_2 avec le rapport $I^{2\omega}/(I^\omega)^2 \propto p_1/p_3$. Par convention, la valeur maximale de p_2 est choisie égale à 1.

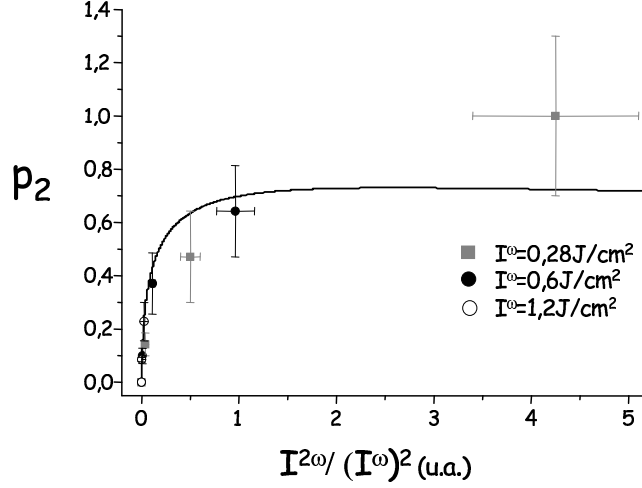


FIG. 5.14 – Évolution du paramètre p_2 en fonction du rapport des intensités incidentes $I^{2\omega}/I^{\omega^2}$ pour trois intensités fondamentales $I^\omega = 0,28 J/cm^2$ (carrés gris), $I^\omega = 0,6 J/cm^2$ (cercles pleins) et $I^\omega = 1,2 J/cm^2$ (cercles vides). L'ajustement théorique (trait continu) est obtenu grâce à l'équation (5.11) avec $C = 1$ et $[\Phi_2^2/\Phi_1\Phi_3][\|\beta\|^2/\|\alpha\|\|\gamma\|] \cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1$.

Les données expérimentales sont ajustées à partir de la relation entre les paramètres p_i en condition de saturation :

$$p_2^2 = p_1 p_3 \left[\frac{\Phi_2^2}{\Phi_1 \Phi_3} \frac{\|Im(\beta)\|^2}{\|Im(\alpha)\| \|Im(\gamma)\|} \right] \cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi)$$

$$p_1 + p_2 + p_3 = C \quad (5.11)$$

Contrairement aux résultats du paragraphe 3.2.3, la relation entre les paramètres p_i est qualitativement respectée. Le maximum de p_2 sur la figure 5.14 correspond à $(I^\omega = 0,28 J/cm^2; I^{2\omega} = 2,4 mJ/cm^2)$ où d'après la figure 5.13, la milieu n'est pas saturé. Il est donc cohérent que la courbe théorique de la figure 5.14 sous-estime la valeur de p_2 .

La comparaison des figures 3.18 et 5.14 montre que le maximum expérimental d'intensité SHG ne correspond pas au paramètre p_2 maximal. Ceci est du à l'influence du blanchiment photoinduit qui empêche l'intensité SHG d'atteindre la valeur prévue par

l'efficacité du processus d'excitation croisé. Pour mettre cet effet en évidence, nous présentons sur la figure 5.15, la dynamique d'évolution des signaux de SHG ajustée en supposant le blanchiment nul pour ($I^\omega = 0,6 J/cm^2$; $I^{2\omega} = 2,4 mJ/cm^2$). L'analyse de la figure 5.15 vis-à-vis de la figure 5.11 montre bien que le blanchiment détruit l'ordre non-centrosymétrique photoinduit avant que celui-ci ne soit optimal. L'optimisation des paramètres d'ordre de la distribution orientationnelle photoinduite ne peut donc pas passer uniquement par un contrôle approprié des efficacités d'excitation p_i mais nécessite un compromis entre processus d'orientation et blanchiment photoinduit.

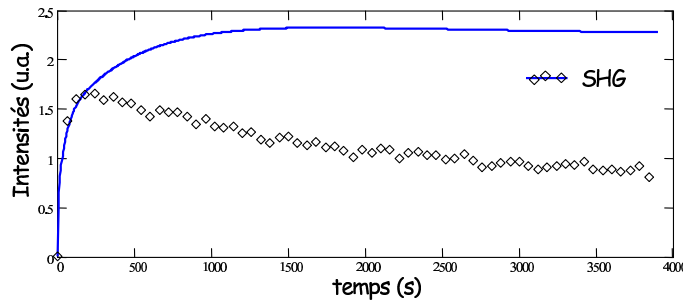


FIG. 5.15 – Dynamique d'évolution des signaux expérimentaux de SHG (losanges) et courbe théorique obtenue en supposant le blanchiment nul (trait continu).

5.3 Conclusion

Modéliser l'évolution temporelle des paramètres d'ordres pairs et impairs nécessite de nombreuses variables physiques pour ajuster correctement les données expérimentales de SHG et TPF pour les différentes intensités incidentes. Il est donc difficile d'utiliser un tel modèle pour évaluer avec une incertitude raisonnable les coefficients p_i qui gouvernent les processus d'orientation optique. Toutefois ce modèle nous a permis d'analyser l'évolution de ces paramètres avec les intensités incidentes. Les figures 5.13, 5.7 et 5.14 ont permis de mettre en évidence les limites de l'hypothèse de saturation du milieu en photons qui explique l'existence d'un optimum de p_2 pour un rapport $I^{2\omega}/I^{\omega^2}$ donné. De plus, ce modèle dynamique permet de rationaliser l'importance du blanchiment photoinduit dans l'orientation de systèmes photoisomérisables et de démontrer qu'il ne peut à lui seul expliquer l'ordre moléculaire obtenu.

L'importance du photoblanchiment moléculaire n'est pas spécifique au DCM ou aux dérivés du stilbène. Il a été observé expérimentalement sur le DR1 par des mesures d'anisotropies de THG après orientation présentées dans la référence [98].

Troisième partie

Applications de l'orientation
tout-optique à des milieux de
symétries complexes : stockage
d'information optique et analyse de
molécules multipolaires

Chapitre 6

Application de l'orientation tout-optique au stockage non- linéaire tensoriel de l'information

Au cours de la seconde partie de ce manuscrit, nous nous sommes essentiellement intéressés aux paramètres d'optimisation des processus d'excitation gouvernant l'orientation photoinduite de molécules photoisomérisables. En particulier la nécessité de limiter les phénomènes de blanchiment optique et de transfert résonnant d'énergie a été démontrée. Dans ce contexte, le cas d'une molécule unidimensionnelle soumise à des champs linéairement polarisés parallèles a été longuement analysé.

Il serait toutefois réducteur de limiter la symétrie de l'ordre photoinduit au groupe $C_{\infty v}$ eu égard à la richesse tensorielle des photoexcitations anisotropes. Dans le cas le plus général, le terme d'absorption croisé est issu du couplage entre une susceptibilité moléculaire quadratique multipolaire et un tenseur champ faisant intervenir deux voire trois ondes incidentes. En modulant la symétrie de la molécule ou la polarisation des champs, il est ainsi possible de faire varier la symétrie de l'excitation et donc de la distribution moléculaire photoinduite. Nous avons abordé ce point au cours du chapitre 3 en comparant les réponses en polarisation de l'intensité de SH généré par des échantillons de DCM orientés avec des champs à ω et 2ω parallèles et perpendiculaires.

Nous avons également souligné au cours du chapitre 2 la possibilité de moduler spatialement ces processus d'orientation. En effet la réorientation photoinduite a lieu au point de focalisation des champs incidents. En modifiant la symétrie de la photoexcitation pour des zones données de l'échantillon, il est donc possible d'induire localement

des distributions de chromophores variées. Ce schéma est très similaire à l'une des voies étudiées pour le stockage holographique de l'information dans des matériaux photoréfractifs, photochromes ou dans des photopolymères. Dans ce cas l'information est inscrite sous forme d'une matrice bidimensionnelle de bits numériques créée par l'interférence sur le matériau photosensible d'une onde modulée au travers d'un objet de phase ("SLM"-spatial light modulator) et d'une onde de référence. La figure 6.1, tirée du site internet de InPhase Technologies (l'une des entreprises développant actuellement cette technologie), présente le principe des phases d'écriture et de lecture pour ce type de mémoires optiques.

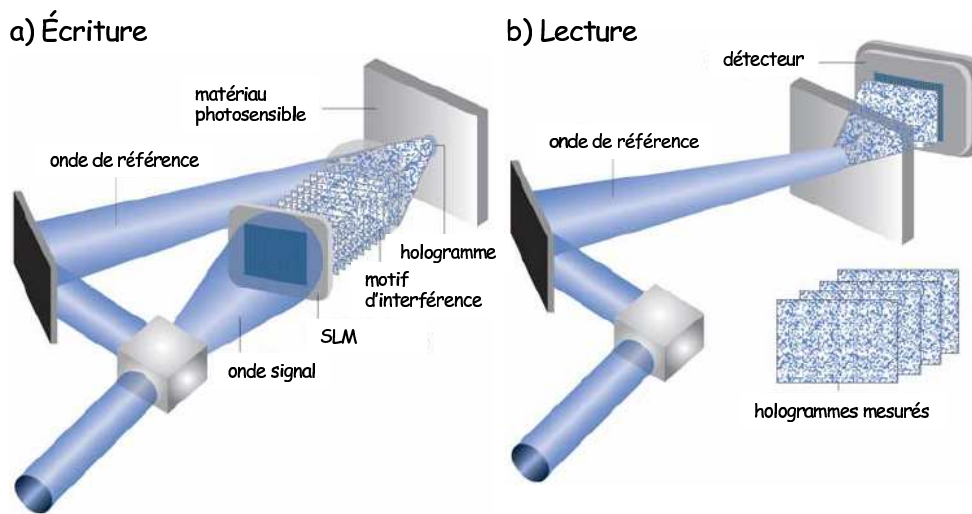


FIG. 6.1 – Schéma expérimental de l'écriture et de la lecture d'information stockée par holographie optique (référence : <http://www.inphase-technologies.com/technology/pdf/WhatIsHDS.pdf>).

En général, dans le cas de milieux photoisomérisables, l'information numérique est codée sous la forme d'une variation locale de biréfringence dans une matrice polymère ou cristal liquide [24]. La technologie mise en œuvre est alors basée sur une excitation à un photon résonnante ou effet Weigert. Dans ce chapitre nous décrivons une configuration nouvelle où l'étape d'écriture fait intervenir une excitation croisée à un et deux photons. L'information peut alors être codée sous la forme d'une susceptibilité quadratique. Cette alternative présente deux particularités majeures. Tout d'abord les étapes d'écriture et de lecture (par génération de second harmonique) sont non-linéaires. Ces processus ont donc une résolution spatiale tridimensionnelle supérieure à celle des processus linéaires (voir paragraphe 2.1.2). De plus, l'information inscrite ne peut être lue par une excitation linéaire, ce qui permet de protéger l'information

par rapport aux méthodes traditionnelles de lecture d'information optique.

Une autre particularité intéressante de cette technique est la diversité des réponses en polarisation de la SHG disponible pour "*écrire*" les différents bits. La mémoire peut donc être inscrite à l'aide d'une configuration variée de bits et par conséquent de plus de deux mots. Comme nous en discuterons au cours de ce chapitre, cette particularité peut soit servir à des mémoires à mots multiples, soit permettre de superposer plusieurs informations binaires. Il est également possible d'inscrire des réseaux d'indice pour lesquels les différents ordres de diffraction fournissent des informations variées codées en polarisation [25].

Des équipes chinoises et japonaises ont étudié la faisabilité du stockage d'information holographique par orientation tout-optique [125, 126]. Shen *et al* ont également vérifié que l'information inscrite pouvait être effacée par une excitation résonnante circulairement polarisée puis être éventuellement réinscrite [125]. Toutefois les anisotropies de SHG induites n'ont pas été analysées dans ces études comme méthode de lecture de l'information et les résolutions spatiales des étapes d'écriture et de lecture ne sont pas précisées.

Le but de ce chapitre est d'augmenter la résolution spatiale de l'orientation tout-optique et de vérifier que les réponses en polarisation de l'intensité SHG initialement mesurées à des échelles de quelques centaines de microns sont robustes vis-à-vis d'une focalisation accrue. Dans un premier temps, nous allons décrire le montage expérimental que nous avons utilisé pour orienter un polymère dopé à l'échelle de quelques microns. La lecture de l'ordre induit sera effectuée à l'aide d'un montage d'imagerie directe similaire à ceux employés en stockage holographique de données (figure 6.1-b). Cette expérience est une démonstration de principe amenée à être optimisée en utilisant un montage de microscopie non-linéaire.

Nous étudierons ensuite le comportement des échantillons soumis à des champs d'excitation de polarisations variées. Ces résultats nous permettront de discuter la possible application d'un tel schéma d'excitation à la superposition de plusieurs informations binaires codées en polarisation.

6.1 Dispositif expérimental

Les échantillons utilisés au cours de ce chapitre sont similaires à ceux utilisés précédemment. Il s'agit d'échantillons de polycarbonate dopé par du DCM (10%) ou de DR1(10%)/PC déposés par centrifugation sur des substrats de verre.

Pour permettre d'augmenter la focalisation des champs incidents sur l'échantillon, le

montage de la figure 3.2 a été modifié en remplaçant la lentille de longue focale par un objectif de microscope d'ouverture numérique (NA) 0,25 travaillant pour l'infrarouge. Les polarisations des champs incidents sont contrôlées à l'aide de polariseurs de Glan et de lames quart d'onde comme dans le chapitre 3. À cause des aberrations chromatiques de l'objectif de microscope, les points focaux à ω et 2ω sont distincts. La réduction de la taille des zones photoorientées nécessite donc l'optimisation de la focalisation d'un des deux champs incidents. Expérimentalement, il est plus aisé de focaliser le champ harmonique car une trop grande intensité du champ fondamental entraîne l'ionisation et la destruction des zones illuminées de l'échantillon. Le diamètre du point focal à 2ω est borné par la limite de diffraction avec un diamètre $D_{diff} = 1,22\lambda/NA = 2,6\mu m$ à $532nm$.

Le réglage de la position de l'objectif de microscope d'imagerie est typiquement effectué en visualisant sur la caméra CCD l'émission de fluorescence d'un échantillon de DCM (le filtre F_3 de la figure 6.2 est alors un filtre passe-haut à $550nm$). La focalisation de l'onde 2ω sur l'échantillon est alors optimisée pour le centrage et la distance objectif-échantillon en déplaçant l'objectif de microscope d'écriture et en minimisant la taille du signal harmonique transmis sur la caméra d'imagerie. Quand le champ harmonique est focalisé sur l'échantillon, le diamètre du champ ω a été évalué à environ $20\mu m$ par imagerie de fluorescence à deux photons.

L'intensité du champ fondamental vaut alors $2J/cm^2$ plus ou moins 50% selon les expériences. Ce diamètre et cette intensité est conservés entre les étapes d'écriture et de lecture des zones orientées. L'intensité de l'onde harmonique est difficilement mesurable car elle est inférieure à la limite de sensibilité de notre puissance-mètre : $10nJ$ avant focalisation soit environ $2mJ/cm^2$ sur l'échantillon. Les différents points sont orientés en déplaçant l'objectif à l'aide de picomoteurs qui contrôlent la position de l'échantillon dans son plan ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}$).

La lecture des points photoorientés est effectuée en filtrant l'onde harmonique incidente à l'aide de F_1 et en mesurant l'intensité de SH généré par l'échantillon. Une mesure simultanée de plusieurs bits d'information est permise, après recentrage de l'échantillon, par la taille de l'aire d'excitation à ω ($20\mu m$ de diamètre) et par imagerie directe sur une caméra CCD ("charge coupled device") refroidie thermoélectriquement. Toutefois le profil gaussien-lorentzien du champ ω focalisé sur l'échantillon implique que les différents points sondés sur un diamètre de $20\mu m$ ne seront pas soumis à la même intensité incidente et donc n'émettront pas le même signal SHG pour une même susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$. L'imagerie en parallèle de points orientés sur une surface plus importante (de l'ordre de quelques centaines de microns) est pos-

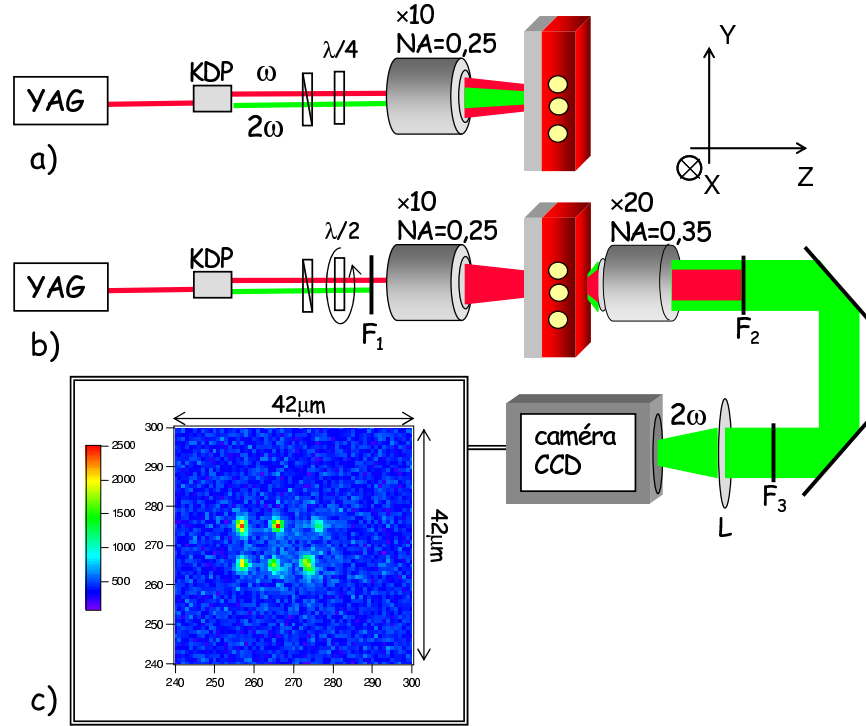


FIG. 6.2 – Dispositifs expérimentaux des phases d'écriture (a) et de lecture (b) de l'ordre photoinduit. F_1 : filtre passe-haut infrarouge, F_2 : filtre passe-bande visible, F_3 : filtre interférentiel à $530nm$, L : lentille de distance focale $150mm$. c) : Six points photo-orientés sur un échantillon de DR1(5%)/PMMA avec des champs d'écriture parallèles ($I^\omega = 1,5 J/cm^2$) pendant deux minutes et sondés par SHG (signal intégré sur 15s).

sible en utilisant une lentille de grand champ à la place de l'objectif de focalisation, mais rend la transition entre étapes de lecture et d'écriture plus difficile.

La réponse en polarisation de l'intensité de SHG émise, pour chacune des zones orientées, est étudiée à l'aide d'une lame demi-onde à ω motorisée. Les étapes d'écriture et de lecture sont représentées schématiquement sur la figure 6.2. Nous représentons également six zones non-linéaires orientées sur un échantillon de DR1(5%)/PMMA avec des champs d'excitation parallèles pendant deux minutes et sondés par génération de second harmonique.

La taille réelle des aires illuminées est estimée à partir des caractéristiques du montage d'imagerie. La caméra utilisée possède une résolution de 512×512 pixels. L'objectif d'imagerie travaillant à l'infini possède un grandissement de $\times 20$ avec une lentille de tube de $160mm$. Comme nous utilisons une lentille de focale $150mm$, le grandissement réel de notre montage est donc $(150/160)20 = 18,75$. Les pixels de la caméra

font $13\mu m$ de côté. Par conséquent les pixels de la caméra correspondent à des zones de l'échantillon de $700nm$ de côté.

La dimension caractéristique des points non-linéaires indiqués sur la figure 6.2-c a été estimée à l'aide d'un ajustement gaussien de la distribution d'intensité SHG sur la diagonale d'une aire orientée, ajustement présenté sur la figure 6.3. Le diamètre d'un point inscrit par orientation tout-optique est égal à deux fois le paramètre w de l'ajustement, soit $2,8 \pm 0,1$ pixels et donc environ $2\mu m$. L'information est donc inscrite avec une résolution légèrement inférieure à la limite de diffraction grâce à la nature non-linéaire du processus d'excitation. En effet le volume orienté de l'échantillon correspond au recouvrement spatial des volumes d'excitation à un et deux photons dont les expressions sont données dans la référence [127].

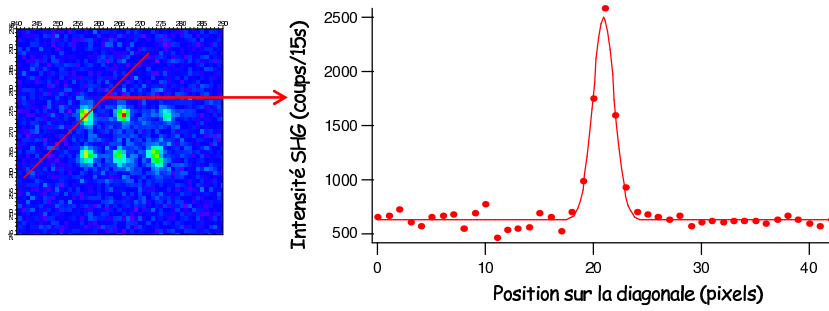


FIG. 6.3 – Ajustement gaussien (trait continu) de la distribution d'intensité SHG (points) sur la diagonale d'une aire orientée de la figure 6.2-c. La fonction d'ajustement est $I = I_0 + I_1 e^{-[(x-x_0)/w]^2}$ avec $I_0 = 624 \pm 11 \text{ coups}/15s$, $I_1 = 1880 \pm 62 \text{ coups}/15s$, $x_0 = 20,9 \pm 0,04 \text{ pixels}$ et $w = 1,4 \pm 0,05 \text{ pixels}$.

Comme expliqué plus haut, une particularité des informations optiques écrites est la réponse en polarisation de l'intensité de SHG des points orientés. Cette information est de plus invisible lorsqu'elle est lue par des techniques optiques d'ordre pairs (biréfringence, anisotropies d'absorption à un ou deux photons ou encore d'émission THG). Pour mettre ces phénomènes en évidence, nous présentons sur la figure 6.4, cinq zones photoorientées pendant une minute sur un échantillon de DCM(5%)/PC avec des champs linéaires parallèles. Rappelons que dans cette configuration de polarisation, la distribution non-centrosymétrique photoinduite est orientée selon l'axe commun de polarisation des champs incidents. La figure 6.4-a représente l'intensité de SHG mesurée avec une polarisation de l'onde ω de lecture parallèle aux champs d'écriture. Sur la figure 6.4-b, l'intensité de SHG est mesurée avec une polarisation perpendiculaire aux champs d'écriture et le signal SHG est proche du bruit de fond en amplitude. La fluorescence à deux photons émise par la même zone de l'échan-

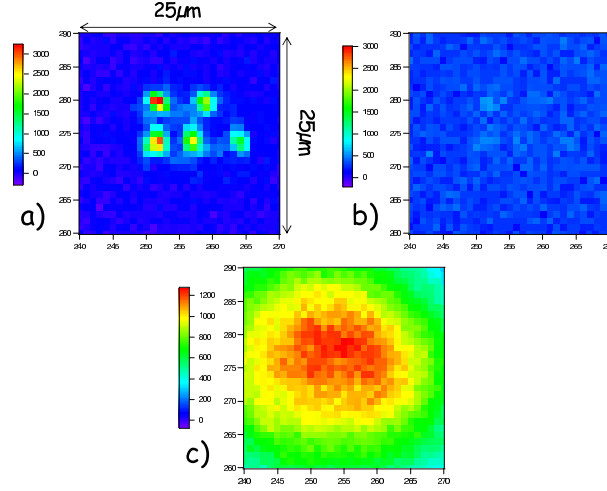


FIG. 6.4 – Intensités SHG émises par cinq points non-linéaires orientés sur un échantillon de DCM(5%)/PC par des champs incidents parallèles ($I^\omega = 2J/cm^2$) avec un champ de lecture polarisé parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) aux champs incidents. c) : Même zone de l'échantillon sondée par fluorescence à deux photons avec une polarisation parallèle aux champs d'écriture. Les signaux sont intégrés sur 20s.

tillon est donnée sur la figure 6.4-c. On observe que la position des points orientés est invisible (le blanchiment semble limité grâce à la courte durée d'excitation) et la répartition spatiale de l'intensité émise et donc de l'intensité du champ de lecture explique l'émission SHG supérieure des points situés à gauche de la figure 6.4-a.

Les figures 6.4-a et 6.4-b montrent que la réponse en polarisation de l'intensité de SHG des cinq points orientés vérifie une non-centrosymétrie dirigée parallèlement à l'axe commun de polarisation des champs incidents. Nous allons maintenant mesurer précisément ces réponses en polarisation pour différentes configurations de polarisation d'écriture par rotation de la lame demi-onde de la figure 6.2-b et vérifier si les données obtenues au chapitre 3 sont reproductibles aux échelles réduites obtenues ici.

6.2 Réponses en polarisation de l'intensité de second harmonique

Rappelons l'expression du $\chi^{(2)}$ photoinduit en fonction des différents paramètres d'orientation dans le cadre du modèle stationnaire des chapitres 2 et 3 :

$$\chi_m^{(2)J} = -\Phi_2 |E^\omega|^2 |E^{2\omega}| \cos(\Delta k Z + \Delta \Psi) \|Im(\beta)\| \|\beta\| \frac{N}{2J+1} \|b^J\|^2 (e^{(2)})_m^J \quad (6.1)$$

Φ_2 est un rendement de photoisomérisation intégré sur la durée de l'expérience et $\Delta kZ + \Delta\Psi$ est la différence de phase entre les deux champs incidents. Les tenseurs b et $e^{(2)}$ (les tenseurs normalisés de la susceptibilité quadratique et du tenseur champ d'écriture respectivement) sont les seuls éléments influant sur l'anisotropie de la génération de second harmonique.

6.2.1 Champs d'écriture polarisés linéairement parallèles

Nous nous intéressons dans un premier temps à des champs polarisés linéairement parallèles dont nous faisons tourner l'axe commun de polarisation avec un angle $\hat{\phi}$ par rapport à $\mathbf{X}$. $\hat{\phi}=0^\circ$ correspond à la configuration de champs parallèles à l'axe $\mathbf{X}$ de l'échantillon pour laquelle les composantes sphériques du tenseur champ d'écriture ont été évaluées dans l'Annexe C. Nous présentons sur la figure 6.5 quatre zones photoorientées sur un échantillon de DR1(5%)/PMMA avec des champs d'écritures dont l'orientation des axes de polarisation varie de 45° de $\hat{\phi}=0^\circ$ à 135° .

Sont indiquées sur la figure 6.5-a les images des intensités de SHG des quatre points mesurées avec une polarisation de lecture tournant de $\phi=0^\circ$ à 180° tous les 20° . Les différentes images montrent que selon la polarisation de lecture, le couplage entre les $\chi^{(2)}$ induits sur les différents points de l'échantillon et le tenseur champ de lecture varie. En effet l'équation (3.2) montre que l'intensité SHG dépend du produit contracté : $e^{(2)}(\hat{\phi}) \bullet F_X^{(2)}(\phi)$.

Pour des champs d'écriture linéaires parallèles, ce produit est maximal quand $\hat{\phi}=\phi$. Les zones orientées avec des polarisations tournées de 45° vont encore émettre de la SHG mais dans une moindre mesure. Le second harmonique généré par le quatrième point est par contre noyé dans le bruit puisque l'axe commun de polarisation des champs d'écriture correspond dans ce cas à $\hat{\phi}=\phi + \pi/2$ (le bruit est d'environ 200 coups en intégrant sur 5s).

Les intensités SHG mesurées pour les différents ϕ permettent de tracer les réponses en polarisation de l'intensité de SHG pour les différents points. Ces courbes sont données en représentations polaires sur les figures 6.5-b à 6.5-e avec la position relative des différents points orientés sur l'échantillon et comparées au modèle développé au chapitre 3. L'accord entre le modèle théorique et les réponses mesurées reste satisfaisant même si le bruit expérimental est plus important qu'au chapitre 3.

En particulier la figure 6.5-c présente la réponse du point orienté avec $\hat{\phi}=0^\circ$. On vérifie que la génération de SH maximale de ce point est obtenue sur la figure 6.5-a pour $\hat{\phi}=\phi=0^\circ$. La figure 6.5-a montre de plus que ce point présente une émission SHG

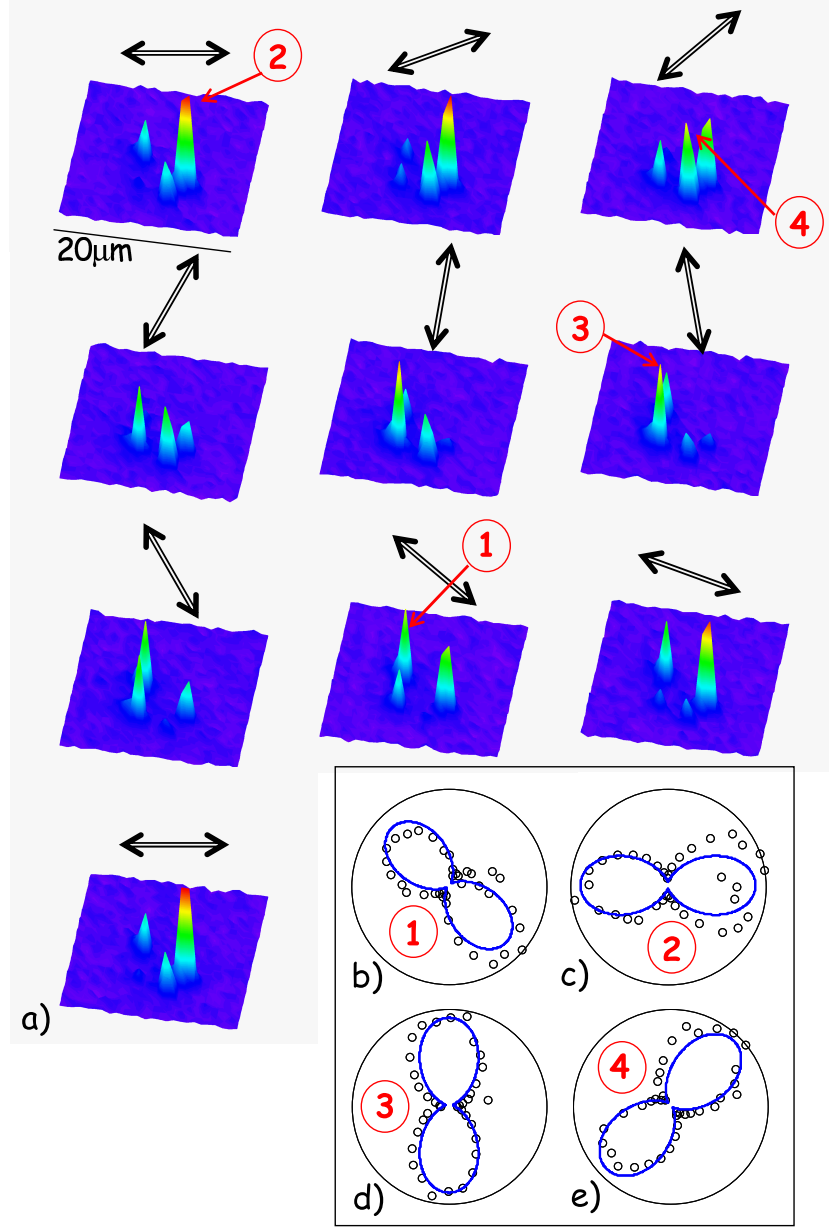


FIG. 6.5 – a) : Intensités SHG émises par quatre points non-linéaires orientés sur un échantillon de DR1(5%)/PMMA par des champs incidents parallèles avec $\hat{\phi}=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ et 135° ($I^\omega=1,5 J/cm^2$ pendant 2 minutes). Les différentes images correspondent à une polarisation de lecture variant de 0° à 180° tous les 20° , en intégrant les signaux sur 5s. Réponses en polarisation de l'intensité SHG pour les différents points orientés : $\hat{\phi}=135^\circ$ (b), 0° (c), 90° (d) et 45° (e) avec leur position relative sur l'échantillon comparées au modèle stationnaire du chapitre 3. Les quatre points sont numérotés de 1 à 4 et leur position sur l'échantillon est indiquée sur la figure a).

maximale plus intense que les autres (3400 coups en intégrant sur 5s). Ceci montre que la reproductibilité du processus d'orientation à ces échelles est perfectible.

Les positions des quatres aires orientées ne forment pas un carré parfait contrairement à ce qui était recherché. Ceci s'explique par deux phénomènes. Tout d'abord les picomoteurs contrôlant l'emplacement de l'échantillon sont installés verticalement et le poids du porte-échantillon limite la reproductibilité du positionnement en $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ (problème également visible sur les figures 6.2-c et 6.4-a). De plus l'angle $\hat{\phi}$ est modifié à l'aide d'un polariseur de Glan à partir de champs ω et 2ω circulaires. Or la rotation de ce polariseur modifie légèrement l'inclinaison de la propagation de la lumière et donc la position du point focal sur l'échantillon. Pour remédier à ce problème, il suffirait d'utiliser une lame demi-onde efficace à $532nm$ et $1,064\mu m$ avec des champs polarisés parallèlement.

6.2.2 Champs d'écriture perpendiculaires et contra-circulaires

Comme expliqué au chapitre 3, la distribution moléculaire induite peut présenter des symétries plus variées que $C_{\infty v}$ (cas de champs d'excitation parallèles). Nous avons évoqué l'utilisation de champs ω et 2ω contra-circulaires qui permettent d'induire un $\chi^{(2)}$ macroscopique avec une émission SHG indépendante de la polarisation de sonde dans le plan de l'échantillon. Nous avons également mesuré la réponse en polarisation de l'intensité de SHG d'un échantillon de DCM orienté avec des champs ω et 2ω perpendiculaires qui présente des susceptibilités quadratiques induites plus octupolaires que dans le cas de champs parallèles. La figure 6.6 présente les réponses en polarisations de zones orientées sur des échantillons de DR1(5%)/PMMA et DCM(5%)/PC avec différentes configurations d'écriture. Les figures 6.6-a et 6.6-b correspondent aux données de la figure 6.5 avec $\phi=0^\circ$ et 90° .

La figure 6.6-c présente la réponse en polarisation de l'intensité de SH généré par une aire orientée sur un échantillon de DCM avec des champs perpendiculaires. Les données expérimentales sont comparées au modèle théorique du chapitre 3 pour une molécule unidimensionnelle avec un accord satisfaisant. Le rapport signal sur bruit est moins bon que dans le cas de champs d'écriture parallèles car le couplage entre la susceptibilité moléculaire et le tenseur champ d'écriture est plus faible avec des champs perpendiculaires (l'intensité maximale est de 1500 coups en intégrant sur 10s). De plus le DCM étant luminescent, les signaux de SHG ont été corrigés du fond de fluorescence à deux photons à $532nm$, ce qui introduit un bruit supplémentaire. Le diamètre de la zone orientée mesure environ $3\mu m$. Une particularité de cette configu-

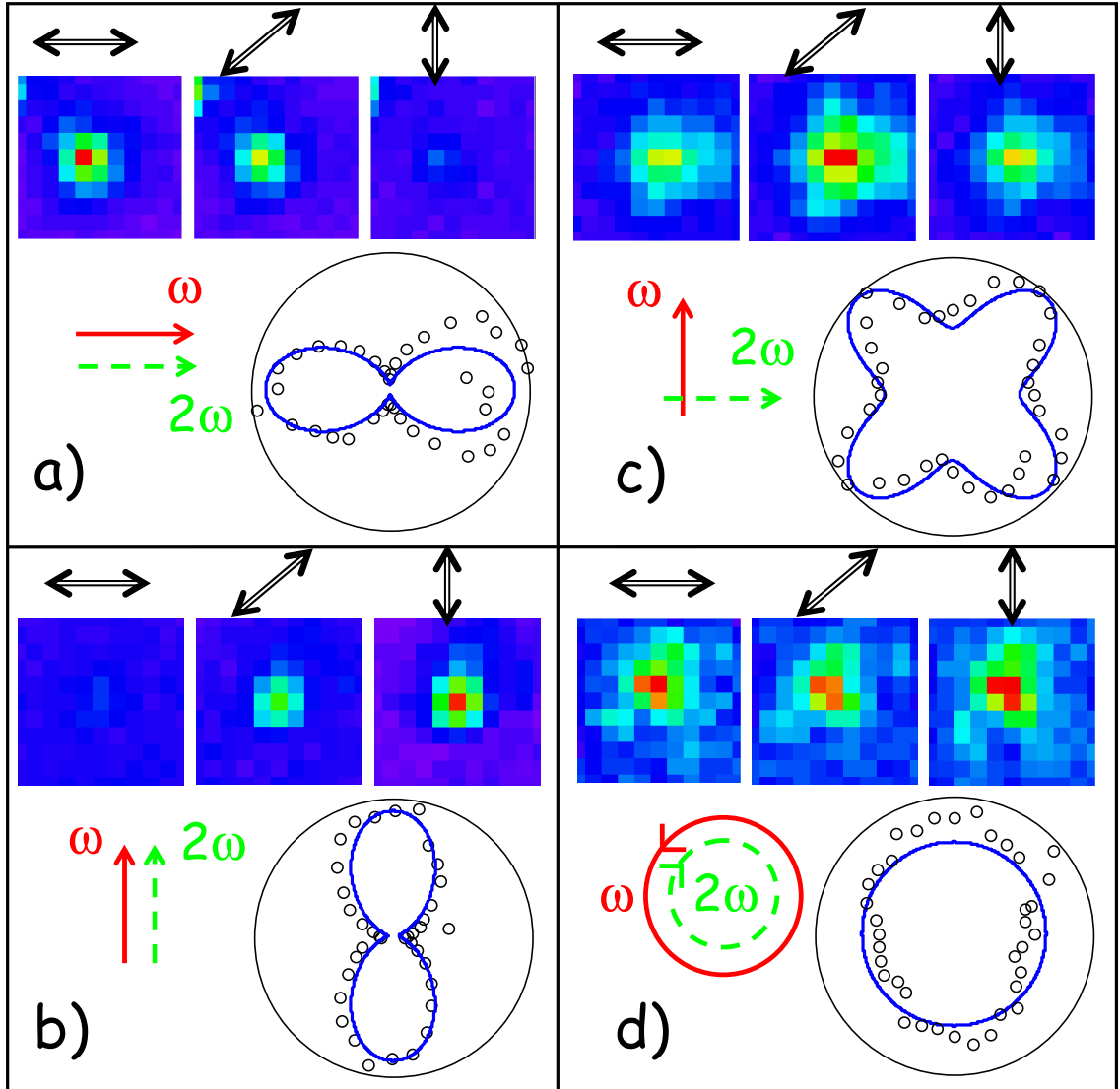


FIG. 6.6 – a) et b) : Réponses en polarisation de l'intensité de SH généré par des zones orientées sur un échantillon de DR1(5%)/PMMA pour des champs linéaires parallèles avec respectivement $\hat{\phi}=0^\circ$ et 90° ($I^\omega=1,5J/cm^2$ pendant 2 minutes). Les images des intensités de SHG mesurées avec $\phi=0^\circ$, 40° et 90° permettent d'estimer la résolution spatiale de l'orientation sur l'échantillon de DR1 à $1,5\mu m$ (signaux intégrés sur 5s). c) : Réponse en polarisation de l'intensité de SH généré par une zone orientée sur un échantillon de DCM(5%)/PC avec des champs linéaires perpendiculaires ($I^\omega=2J/cm^2$ pendant 2 minutes). d) : Réponse en polarisation de l'intensité de SH généré par une zone orientée sur un échantillon de DCM(5%)/PC avec des champs contra-circulaires ($I^\omega=2,5J/cm^2$ pendant 5 minutes). Les images des intensités de SHG mesurées avec $\phi=0^\circ$, 40° et 90° permettent d'estimer la résolution spatiale de l'orientation sur l'échantillon de DCM à $3\mu m$ (signaux intégrés sur 10s).

ration d'écriture est une symétrie de l'intensité de SHG par rapport à l'axe $\phi=45^\circ$ qui sera utile pour la superposition d'informations numériques sur un échantillon (voir plus loin).

La figure 6.6-d correspond quant à elle à la réponse en polarisation de l'intensité de SH généré par une aire orientée sur un échantillon de DCM avec des champs contra-circulaires. La comparaison avec le modèle théorique est moins satisfaisante dans ce cas. Ce désaccord peut provenir de polarisations d'excitation partiellement elliptiques. Toutefois l'échantillon génère un signal de second harmonique quelque soit la polarisation de lecture. Le problème majeur de cette configuration est la faible amplitude de la non-linéarité $\chi^{(2)}$ induite qui nécessite un temps d'orientation plus long (5 minutes) et une intensité du champ fondamental plus élevée ($2,5 J/cm^2$ ici).

6.3 Application au stockage non-linéaire de l'information

La figure 6.6 montre que les réponses en polarisation de l'intensité SHG dans les différentes configurations d'écriture sont en accord avec le modèle stationnaire développé aux chapitres 2 et 3. L'information non-linéaire inscrite localement va donc pouvoir présenter des anisotropies variées avec les polarisations des champs d'écriture.

6.3.1 Insensibilité à l'optique d'ordre pair ?

L'un des intérêts potentiels de l'écriture d'une information sous forme d'un $\chi^{(2)}$ macroscopique est l'impossibilité de la lire par des techniques optiques linéaires traditionnelles. Toutefois, nous avons vu au cours des chapitres précédents avec les données expérimentales de fluorescence et de THG que l'orientation tout-optique induit une biréfringence linéaire caractérisée par les paramètres d'ordre en $J=2$.

Dans le cas de champs linéaires parallèles, une biréfringence élevée peut être induite perpendiculairement à l'ordre non-centrosymétrique. En mesurant les paramètres d'ordre pairs du matériau, il est donc possible de déduire la direction de polarisation des champs d'excitation et donc quelle va être la réponse en polarisation de l'intensité du signal SHG. Pour éviter qu'une expérience d'absorption permette de remonter à l'information non-linéaire, il suffit de limiter l'amplitude du paramètre $f^{J=2}$. En effet les variations de biréfringence sont alors difficiles à mesurer, mais surtout la configuration de champs d'excitation ω et 2ω parallèles ne peut plus être différenciée de la configuration perpendiculaire où une faible anisotropie est induite

pour un rapport p_1/p_3 différent de 1. Cet effet est visible sur la figure 6.7-a et 6.7-c où nous présentons deux réponses en polarisation similaires d'intensité de TPF induites respectivement avec des champs parallèles et perpendiculaires sur un échantillon de DCM avec une résolution d'environ $300\mu m$. Ainsi ces deux configurations présentent des réponses en polarisation SHG distinctes pour des biréfringences similaires (voir les figures 6.7-b et 6.7-d).

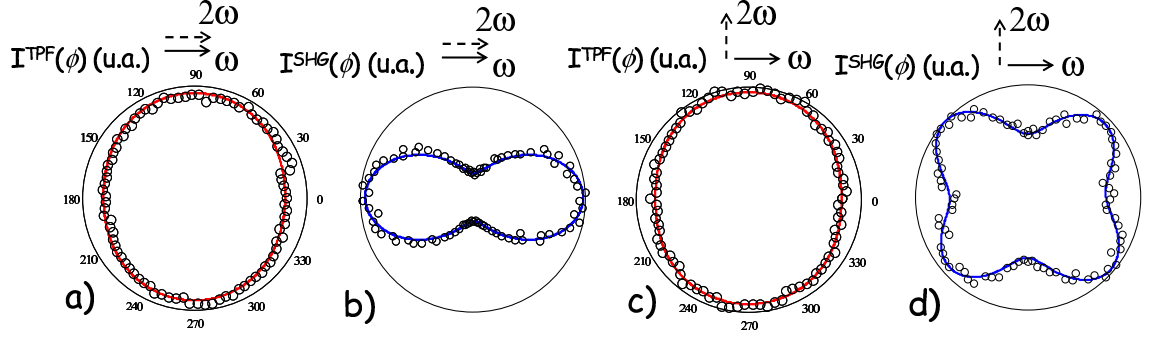


FIG. 6.7 – a) : Réponse en polarisation de l'intensité de TPF d'un échantillon de DCM(5%)/PC après orientation avec des champs linéaires parallèles pour ($I^\omega = 0, 2J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0, 4mJ/cm^2$). b) : Réponse en polarisation de l'intensité de SHG d'un échantillon de DCM(5%)/PMMA après orientation avec des champs linéaires parallèles pour $I^\omega = 0, 4J/cm^2$. c) : Réponse en polarisation de l'intensité de TPF d'un échantillon de DCM(0, 4%)/PC après orientation avec des champs linéaires perpendiculaires pour ($I^\omega = 0, 6J/cm^2$; $I^{2\omega} = 0, 3mJ/cm^2$). d) : Réponse en polarisation de l'intensité de SHG d'un échantillon de DCM(5%)/PMMA après orientation avec des champs linéaires perpendiculaires pour $I^\omega = 0, 6J/cm^2$.

Pour limiter $f^{J=2}$, il suffit de travailler avec des champs incidents peu intenses ou d'utiliser des échantillons où le transfert résonnant est important. Nous avons effectivement vu au chapitre 4 que l'utilisation d'échantillons concentrés de DCM permet d'induire une partie centrosymétrique de la distribution moléculaire presque isotrope alors que la symétrie de la partie non-centrosymétrique est inchangée. Dans le cas de champs polarisés circulairement, la partie centrosymétrique de la distribution est de toute façon isotrope dans le plan.

Il est donc à priori possible en contrôlant judicieusement la concentration du chromophore et les intensités des champs ω et 2ω d'écrire une information non-linéaire inviolable par des mesures optiques d'ordre pair. Les différentes réponses en polarisation de la SHG peuvent servir pour écrire localement des mots différents sondés en tournant la polarisation de lecture. Mais si l'échantillon est sondé avec plusieurs pola-

risations différentes, il est également possible de décomposer ces mots en information binaire codée en polarisation.

6.3.2 Superposition d'information numérique

Nous présentons dans ce paragraphe le principe d'une expérience d'orientation tout-optique en configuration parallèle où l'excitation est modulée spatialement en polarisation et en phase. Cette expérience pourrait être réalisée selon le même principe que celle décrite précédemment en utilisant un SLM à base de cristaux liquides à la place des polariseurs et lames d'onde pour contrôler la polarisation des champs incidents. À la différence de la figure 6.1, il n'est pas nécessaire de séparer une onde de référence et une onde de travail. Les champs à ω et 2ω sont choisis copropagatifs, d'intensités constantes et polarisés perpendiculairement comme pour le montage de la figure 6.2. En faisant varier la dispersion en longueur d'onde du SLM selon l'axe de propagation de la lumière par modification de sa biréfringence longitudinale, il est possible de moduler la phase relative des deux champs incidents. Cette phase intervient dans l'amplitude des paramètres d'ordre impairs avec un coefficient en $\cos(\Delta kZ + \Delta\Psi)$ et va donc permettre de changer localement l'intensité de second harmonique généré par l'échantillon.

L'évolution de la biréfringence du SLM dans le plan de l'échantillon permet par contre de modifier l'état de polarisation des champs incidents et donc la réponse en polarisation de l'intensité de SHG induite dans l'échantillon. Nous allons présenter simplement comment ce contrôle de la polarisation et de la phase est utilisable pour superposer trois informations numériques sondées par SHG avec trois polarisations de lecture : 0° , 45° et 90° . L'idée est de trouver une méthode pour modifier continûment les conditions d'écriture de manière à induire sur l'échantillon des intensités $I^{SHG}(\phi = 0^\circ)$, $I^{SHG}(\phi = 45^\circ)$ et $I^{SHG}(\phi = 90^\circ)$ variant de façon distinctes. Ainsi en définissant une intensité seuil, une mesure d'intensité de second harmonique émis avec une polarisation de lecture correspondra au chiffre 0 ou au chiffre 1. La conjonction des trois polarisations de lecture correspondra donc à un mot composé de 3 chiffres (A, B, C) valant 0 ou 1. La superposition des informations numériques nécessite donc la différenciation de $2^3 = 8$ mots (A, B, C) .

Une difficulté pratique inhérente à cette expérience est la définition de l'intensité seuil. Les intensités des champs à ω et 2ω étant supposées constantes, l'intensité SHG émise par un pixel dépend donc des polarisations d'écriture, de lecture et de la phase relative des champs incidents ω et 2ω . C'est pourquoi nous définissons une unité

arbitraire de l'intensité SHG : $1 u.a.$ correspond à l'intensité émise par un pixel écrit avec des champs parallèles à la direction $\hat{\phi}$, optimisés en phase ($\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1$), et mesurée avec une polarisation de lecture $\phi = \hat{\phi}$.

Les configurations qui nous ont semblé les plus accessibles sont celles où les champs incidents ω et 2ω sont linéairement polarisés parallèles ou perpendiculaires, en faisant varier l'angle $\hat{\phi}$ entre l'onde fondamentale ω et l'axe $\mathbf{X}$. Nous avons représenté sur la figure 6.8 les intensités SHG mesurées avec $\phi = 0^\circ$, 45° et 90° en fonction de $\hat{\phi}$ pour des champs parallèles (a) et perpendiculaires (b). L'anisotropie moléculaire utilisée est celle d'un chromophore unidimensionnel. Pour $\hat{\phi} = 0^\circ$, les champs à ω et 2ω sont parallèles à $\mathbf{X}$ pour la figure 6.8-a et parallèles respectivement à $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ pour la figure 6.8-b. Les intensités SHG évaluées sont données en fonction de l'unité arbitraire définie ci-dessus.

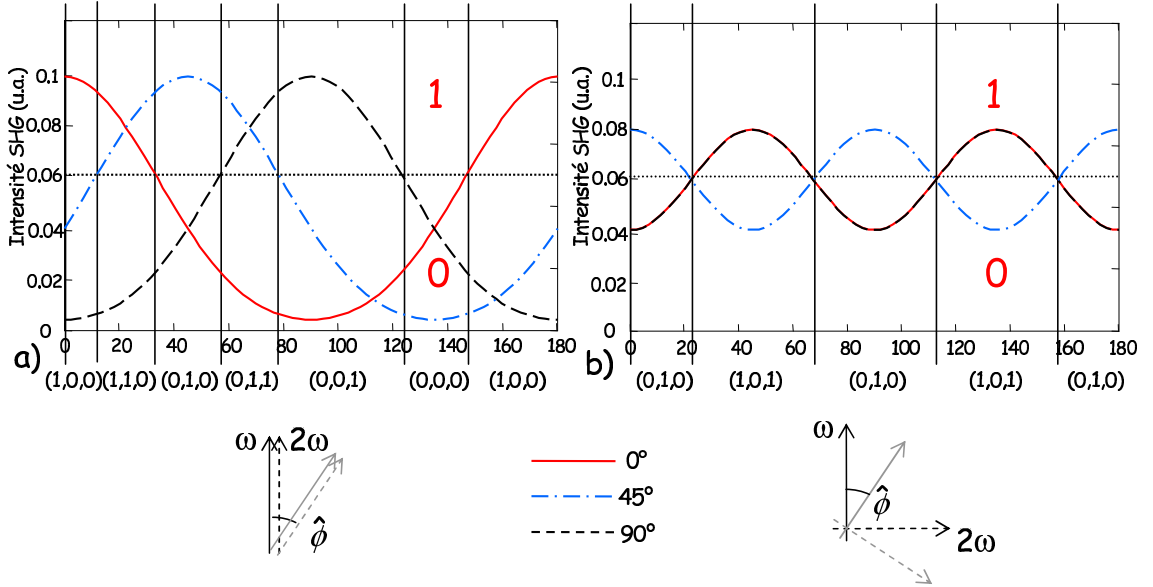


FIG. 6.8 – Évolution des intensités de second harmonique générés par un échantillon orienté avec des champs parallèles (a) et perpendiculaires (b) en fonction de l'angle de rotation $\hat{\phi}$ des polarisations des champs ω et 2ω d'orientation. Ces intensités sont mesurées avec 3 polarisations de lecture : 0° (trait continu), 45° (trait mixte) et 90° (trait pointillé). La définition d'une intensité comme un bit numérique 1 ou 0 est effectuée par rapport à une intensité SHG limite qui vaut $0,5 u.a.$ ici. Pour un déphasage nul des champs polarisés perpendiculairement, les champs parallèles sont déphasés de 72° ($\cos^2(72^\circ) = 0,1$).

Comme l'efficacité du couplage entre la susceptibilité moléculaire et le tenseur champ d'écriture n'est pas identique pour ces deux configurations de polarisation, nous avons

modifié le paramètre de phase $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi)$ entre ces deux courbes. Le cas où les champs incidents sont perpendiculaires présente un $\chi^{(2)}$ induit moins important que la configuration de champs parallèles, donc les courbes théoriques de la figure 6.8-a ont été tracées avec un facteur de déphasage de $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1/10$ par rapport aux courbes de la figure 6.8-b où $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 1$. Par conséquent, dans ces conditions de phase, l'intensité SHG maximale émise par un pixel écrit avec des champs parallèles est $0,1 u.a.$.

L'intensité seuil a été définie pour permettre d'écrire le plus de mots (A, B, C) distincts. Dans le cas des figures 6.8-b et 6.8-c, I^{seuil} est égal à $0,06 u.a.$. Les séries de trois chiffres (A, B, C) indiquées sur la figure 6.8 correspondent aux intensités SHG mesurées avec respectivement une polarisation à 0° , 45° et 90° . Si l'intensité SHG mesurée avec $\phi = 0^\circ$ est supérieure à I^{seuil} alors $A = 1$.

Il est ainsi possible d'écrire 6 mots de trois chiffres différents avec des champs ω et 2ω parallèles d'après la figure 6.8-a. La figure 6.8-b montre que la configuration perpendiculaire permet d'écrire le mot $(1,0,1)$ et propose une autre configuration pour écrire $(0,1,0)$. Le mot $(0,0,0)$ peut être simplement écrit en annulant le terme de phase : $\cos(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 0$.

Le protocole le plus logique pour écrire le mot manquant $(1,1,1)$ serait l'utilisation de champs contra-circulaires. Toutefois la non-centrosymétrie induite avec de tels champs est faible et il est plus simple d'orienter le matériau avec des champs parallèles à la direction 45° avec un terme de phase $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) > 0,2$. Dans ce cas l'intensité SHG est supérieure à $0,5 u.a.$ avec les trois polarisations de lecture. Ces résultats sont rappelés sommairement dans le tableau de la figure 6.9 où les mots $(0,0,0)$ et $(1,1,1)$ sont écrits respectivement avec $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 0,01$ et $\cos^2(\Delta kZ + \Delta\Psi) = 0,3$.

Nous avons montré qu'il est possible à partir des réponses en polarisation obtenues sur les figures 6.5 et 6.6 de superposer trois informations numériques lues avec trois polarisations du champ de lecture : 0° , 45° et 90° si la phase et les polarisations des champs incidents sont correctement contrôlées. En sondant le matériau avec un champ polarisé à 135° et en utilisant plusieurs déphasages pour des champs d'écriture parallèles, il est possible de généraliser ce processus à 4 informations numériques superposées (soit $2^4 = 16$ configurations différentes).

Non-seulement ces processus permettent d'augmenter la densité d'information sur un même échantillon mais surtout ils permettent de coder l'information par rapport à la polarisation de lecture. En effet l'information codée peut être une combinaison donnée des trois informations numériques écrites.

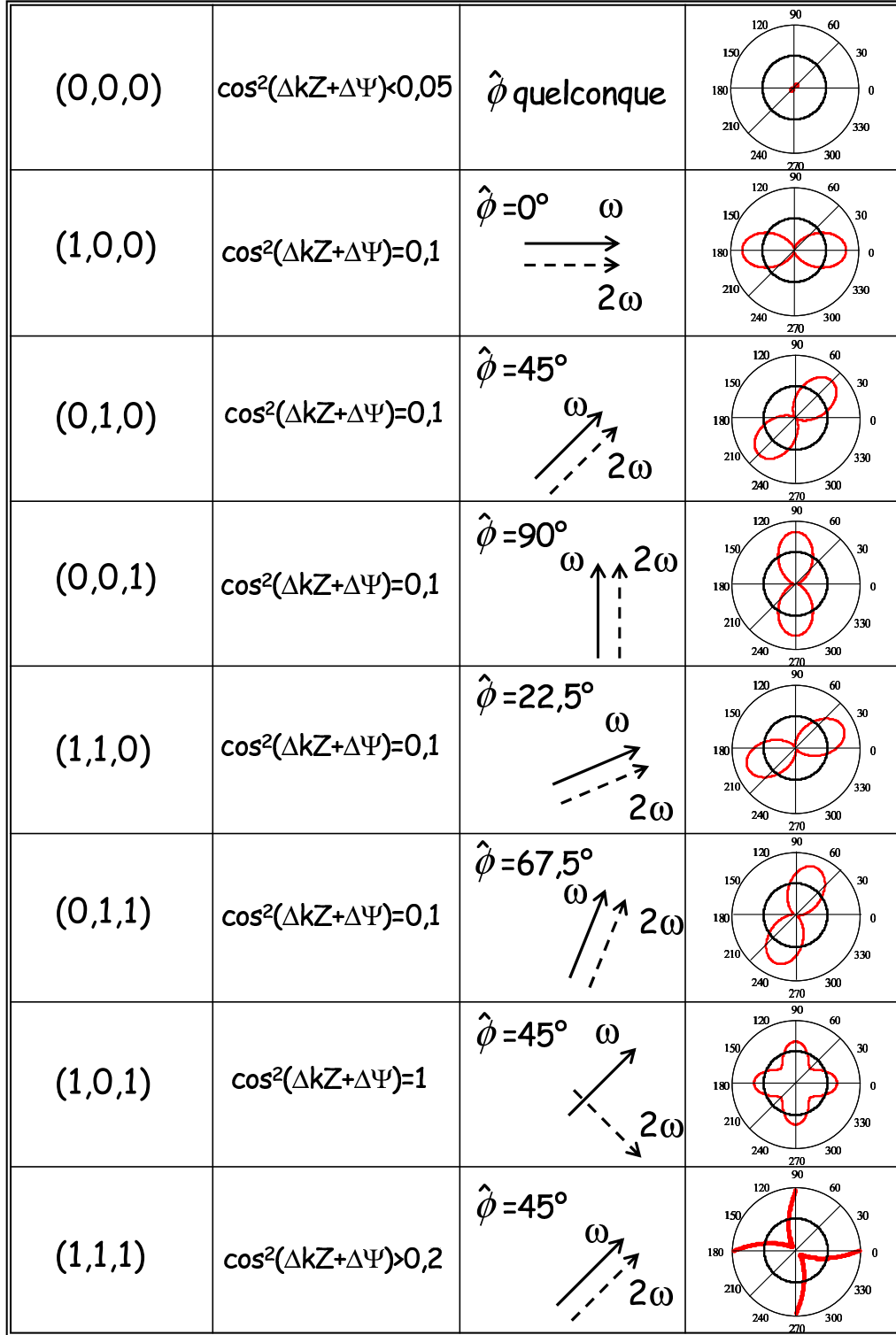


FIG. 6.9 – Configurations de polarisation et de phase pour écrire les 8 mots (A, B, C) permettant de superposer trois informations numériques sondées avec des polarisations de lecture à 0° , 45° et 90° . Le cercle représente l'intensité seuil permettant de différencier les chiffres 0 et 1.

6.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu vérifier que les réponses en polarisation de l'intensité de SHG analysées au chapitre 3 sont respectées en augmentant la focalisation des champs jusqu'à la limite de diffraction de l'onde harmonique. Ce processus d'écriture permet ainsi d'inscrire une information non-linéaire potentiellement invisible aux techniques optiques linéaires à l'échelle du micron. La variété des anisotropies de SHG permet également de coder l'information en polarisation.

Nous nous sommes toutefois limité à un objectif de focalisation de faible ouverture numérique ($NA = 0,25$). Les graveurs de DVD utilisent actuellement des lentilles d'ouverture numérique 0,6. La résolution du stockage d'information atteint 650nm et va descendre prochainement à 400nm avec l'utilisation de lasers bleus.

Avec des objectifs de focalisation performants ($NA \approx 1$), la résolution de l'orientation tout-optique devrait atteindre des échelles équivalentes dans le plan de l'échantillon et environ 800nm dans la direction de propagation des champs si le champ fondamental est focalisé à sa limite de diffraction. Pour descendre au delà, il faudrait utiliser des longueurs d'onde plus courtes accessibles avec des lasers titane-saphir pulsés accordables. Il serait intéressant de vérifier si les réponses en polarisation de l'intensité de SHG sont toujours respectées à ces échelles et si la résolution de l'orientation tout-optique peut être tridimensionnelle. Notons que les configurations d'écriture et de lecture non-linéaires décrites ici tirent profit d'une résolution intrinsèque liée à la dépendance quadratique en intensité incidente infrarouge [127].

La suite logique du travail effectué dans ce chapitre est de vérifier expérimentalement la faisabilité de l'orientation tout-optique modulée spatialement en polarisation et en phase. La difficulté expérimentale majeure actuellement est la qualité médiocre du mode spatial du laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ utilisé. Les techniques traditionnelles de filtrage n'étant pas utilisables avec des lasers pulsés de forte puissance, l'orientation d'échantillons en parallèle n'est pour l'instant pas envisageable.

Une dernière perspective intéressante de ce sujet de recherche est de mesurer la phase du signal de second harmonique en phase en utilisant un cristal non-linéaire de référence [128]. Un tel dispositif permettrait d'avoir accès à une analyse plus approfondie des non-centrosymétries puisque le signe de la non-linéarité $\chi^{(2)}$ induite est contenu dans la phase [129]. En particulier, il serait possible de différencier les susceptibilités quadratiques induites sur l'échantillon avec des champs linéaires parallèles de sens opposés ($\hat{\phi}=0^\circ$ et 180°) qui présentent des $\chi^{(2)}$ de signes opposés mais des réponses en polarisation d'intensité SHG identiques.

Chapitre 7

Orientation tout-optique de molécules organo-métalliques octupolaires tridimensionnelles

Le chapitre précédent a permis de mettre en exergue la richesse tensorielle de l'orientation tout-optique au travers des polarisations des champs incidents. Toutefois la symétrie de la probabilité d'excitation croisée à un et deux photons ne dépend pas que du tenseur champ d'écriture mais également de la susceptibilité quadratique β de la molécule. Nous nous sommes jusqu'à présent focalisés sur des molécules unidimensionnelles (DR1 et DCM) mais l'orientation tout-optique est applicable à des chromophores présentant tout type de groupe de symétrie dépourvu de centre d'inversion. En particulier les molécules octupolaires (pour lesquelles $\beta^{J=1}$ est nul) ont suscité un engouement important des chimistes de synthèse [34, 35, 36, 130, 131, 132]. En effet ces molécules présentent plusieurs particularités intéressantes.

En premier lieu, elles sont dépourvues de dipôles permanents et les interactions intermoléculaires ne favoriseront pas autant des assemblages centrosymétriques que dans les cas où les interactions dipole-dipole sont prépondérantes [51]. Ainsi ces molécules peuvent cristalliser dans des groupes de symétrie dépourvus de centre d'inversion [4, 133, 134] quand nombre de molécules dipolaires donnent des cristaux centrosymétriques [3, 135, 136]. De plus les cristaux octupolaires obtenus ont démontré une additivité optimale des non-linéarités moléculaires dans le groupe de symétrie obtenu [4]. Si ces molécules octupolaires sont orientées par une interaction extérieure (par exemple par orientation tout-optique), l'absence d'interactions dipôles-dipôles va à priori entraîner une stabilité temporelle accrue de la non-centrosymétrie induite. Les molé-

cules octupolaires présentent également un meilleur compromis non-linéarité quadratique/transparence dans le visible que les molécules unidimensionnelles [36, 34]. Une dernière propriété intéressante est l'absence de saturation de la norme de l'hyperpolarisabilité quadratique quand on rallonge les groupements transmetteurs d'électron grâce à la présence d'au moins deux niveaux d'énergie excités dégénérés [137, 36, 7]. Nous avons évoqué à plusieurs reprises au cours de cette thèse que l'utilisation d'un tenseur champs d'écriture octupolaire (champs contra-circulaires) permet d'obtenir des matériaux générant une intensité de second harmonique indépendante à la polarisation de lecture dans le plan perpendiculaire à la propagation des champs d'écriture [27]. Pour optimiser la non-linéarité macroscopique induite, la composante octupolaire de la molécule doit être maximale ce qui est par définition le cas pour une molécule purement octupolaire.

L'ingénierie des chromophores octupolaires a permis d'obtenir des molécules présentant des non-linéarités quadratiques importantes avec par exemple $\beta_0 = 590 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$ pour le complexe organo-métallique octupolaire dont nous allons étudier les propriétés d'orientation photoinduite au cours de ce chapitre [96].

L'orientation tout-optique a déjà été étudiée sur quatre molécules octupolaires. La première, l'éthyl violet (chlorure d'hexaéthylpararosaniline) dépourvue de groupements photoisomérisables et dopée dans une matrice sol-gel a été orientée par C. Fiorini *et al* [93]. Dans ce cas, la réponse en polarisation de l'intensité de SHG photoinduite correspond bien à l'orientation d'une molécule possédant un caractère octupolaire marqué. La seconde molécule étudiée également par C. Fiorini *et al* est un sel d'étain lié de façon covalente à quatre groupements organiques photoisomérisables avec donneurs d'électrons dans une géométrie tétraédrique [94]. L'analyse en polarisation de la SHG émise n'est cette fois pas caractéristique d'une molécule octupolaire. L'hypothèse émise par les auteurs est une perte de la symétrie T_d au cours du processus d'orientation par une indépendance des quatre groupements photoisomérisables. Les deux derniers systèmes dont l'orientation a été étudiée par R. Piron sont des molécules organiques planes de symétrie D_{3h} possédant trois groupements photoisomérisables pourvu de donneurs d'électrons liés à un noyau benzénique [53]. Ces molécules synthétisées respectivement dans les laboratoires du Professeur G. Viscardi (Université de Turin) et du Professeur B. R. Cho (Université de Corée) se différencient par la présence de groupements électro-attracteurs cyano sur le noyau aromatique central dans le cas de la molécule du groupe coréen. Pour ces deux molécules, les réponses en polarisation de l'intensité SHG après orientation ne sont pas typiques de molécules parfaitement octupolaires. La valeur estimée des anisotropies

moléculaires ($\rho = \|\beta^3\|/\|\beta^1\|$) par mesure de la non-linéarité quadratique photoinduite dans une configuration de champs incidents perpendiculaires est comprise entre 1,5 et 2,5 donc très inférieure à la limite infinie attendue. L'anisotropie moléculaire a également été évaluée par dépolarisation de la diffusion Hyper-Rayleigh dans des solutions diluées de ces chromophores sous une excitation fondamentale à $1,32\mu m$ [53]. Les valeurs mesurées de ρ sont alors comprises entre 2 et 2,4. Ceci prouve que le caractère dipolaire de ces chromophores n'est pas dû aux processus d'orientation mais probablement à la symétrie moléculaire.

Au cours de ce chapitre, nous allons étudier l'orientation tout-optique d'une autre molécule octupolaire photoisomérisable synthétisée par L. Viau dans l'équipe de H. Le Bozec (Université de Rennes I). Ce chromophore organo-métallique tridimensionnel de symétrie D_3 a également été greffé à une matrice de méthyl-méthacrylate [138] pour former un polymère en étoile dont nous étudierons les propriétés d'orientation. L'anisotropie moléculaire estimée par analyse en polarisation de l'intensité SHG après orientation sera comparée aux résultats obtenus précédemment sur des molécules octupolaires. Ces valeurs de ρ seront discutées en utilisant un modèle théorique simple des propriétés linéaires et non-linéaires de molécules présentant des fonctions chimiques à transfert de charge entre groupements respectivement donneurs et accepteurs d'électrons.

7.1 Orientation tout-optique de complexes organométalliques octupolaires

7.1.1 L'ingénierie des complexes organométalliques pour l'optique non-linéaire

La chimie de coordination est un outil flexible de synthèse de chromophores non-linéaires et en particulier octupolaires. La possibilité de modifier les propriétés électroniques du noyau métallique d'un complexe par une réaction rédox [139] ou par transition entre deux états de spin [140] offre de plus des perspectives intéressantes d'ingénierie de matériaux possédant des non-linéaires optiques modifiables.

L'archétype de l'octupôle est un cube possédant à chacun de ses sommets une alternance de groupements accepteurs et donneurs d'électrons dans une symétrie tétraédrique (voir figure 7.1). J. Zyss a inféré cette géométrie à partir de la structure hexagonale des molécules du type TATB (triamino-trinitro-benzène) en passant à

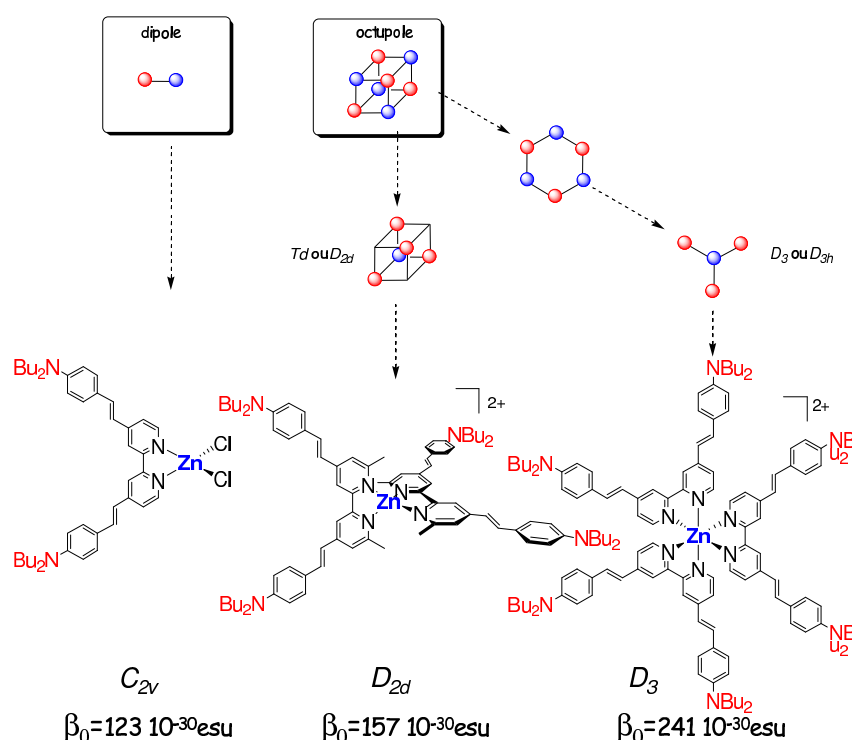


FIG. 7.1 – Quelques exemples d'ingénierie de molécules octupolaires par rapport à une molécule dipolaire unidimensionnelle. Exemples de complexes de Zn(II) obtenus dans différents groupes de symétrie avec le ligand DBAS et valeurs des non-linéarités quadratiques mesurées par DHL à $1,9\mu\text{m}$ pour les complexes C_{2v} [141], D_{2d} et D_3 [37] (figure extraite de la référence [37]).

trois dimensions. Il a démontré par projection de ce cube dans une direction privilégiée que le caractère octupolaire peut s'étendre à des objets de symétrie D_3 , D_{3h} , T_d et D_{2d} [51] dont nous donnons des exemples sur la figure 7.1.

L'utilisation de ligands bidentates permet l'obtention de complexes de symétries variées ne présentant pas de centre d'inversion [37]. La figure 7.1 présente des complexes de Zn(II) (électro-attracteur) lié à des ligands bipyridyles possédant des électrons délocalisés associés à des groupements amino donneurs. Les complexes synthétisés dans le groupe d'H. Le Bozec (Université de Rennes I) présentent trois géométries distinctes : C_{2v} dipolaire ou D_{2d} et D_3 octupolaires. Sur la figure 7.1 le ligand utilisé est le 4,4'-bis[*p*-(*N,N*-dibutylamino)styryl]-2,2'-bipyridine (DBAS) pour les complexes C_{2v} et D_3 . Le complexe D_{2d} nécessite des groupements méthyle en position ortho des bipyridines pour limiter la complexation à 2 ligands bidentates. Des complexes de symétrie D_3 ont été obtenus avec différents noyaux métalliques : Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(II) ou encore Hg(II). Des complexes D_{2d} ont été synthétisés avec

Cu(I), Zn(II) et Ag(I).

Le zinc au degré d'oxydation II (10 électrons d) a été choisi comme noyau métallique car la couche d'électrons d pleine permet à priori de synthétiser les deux géométries de complexes octupolaires (D_{2d} et D_3) [37]. De plus les complexes de Zn(II) ne présentent pas de bande d'absorption correspondant à un transfert de charge métal→ligand (MLCT). En effet, le spectre du complexe Zn(II)(DBAS) $_3^{2+}$ ne présente qu'une bande d'absorption centrée autour de 466nm correspondant à une transfert de charge entre le groupement amino électro-donneur et le groupement pyridine appauvri en électrons par la coordination avec Zn(II) (*intra-ligand charge transfer* ou ILCT) [37]. Par contre les spectres d'absorption de Fe(II)(DBAS) $_3^{2+}$ et Ru(II)(DBAS) $_3^{2+}$ présentent en plus des bandes ILCT, des bandes d'absorption MLCT à respectivement 593nm et 520nm [142]. Cette particularité de Zn(II) permet de limiter le nombre de niveaux excités à considérer pour étudier les propriétés non-linéaires de ces complexes.

Les valeurs des non-linéarités quadratiques corrigées de la résonance (β_0) présentées sur la figure 7.1 ont été évaluées par diffusion harmonique de la lumière (ou Hyper-Rayleigh) avec une excitation à 1,9 μ m [37]. Elles montrent que les complexes D_{2d} et D_3 ne présentent pas des non-linéarités quadratiques respectivement deux et trois fois supérieures au complexe C_{2v} . Par conséquent, l'association de n ligands dans une géométrie non-centrosymétrique n'entraîne pas une multiplication par n de la non-linéarité globale : un modèle additif n'est donc pas suffisant pour décrire ces systèmes chimiques. Toutefois les spectres d'absorption de ces complexes montrent que les trois ligands ne sont pas en interaction. En effet les forces d'oscillateur mesurées sur les transitions ILCT à partir de ces spectres présentent un rapport 1 :1 :1,8 :2,9 pour le ligand libre et les complexes C_{2v} , D_{2d} et D_3 [37, 143].

Des mesures de DHL ont été effectuées sur des complexes C_{2v} et D_3 comportant le même ligand DBAS mais possédant des noyaux métalliques différents (Cu(II) et Ni(II)). Le rapport de la non-linéarité quadratique du complexe D_3 par rapport au complexe C_{2v} vaut environ 1,5 pour Ni(II) et Cu(II) et 2 pour Zn(II) [141]. Un modèle additif décrivant les non-linéarités de ces complexes n'est donc pas utilisable quelque soit le métal considéré. Il y a donc probablement une "*coopérativité*" des différentes transitions électroniques photoinduites.

L'optimisation des propriétés non-linéaires passe par l'accroissement des transferts de charge entre les niveaux électroniques fondamentaux et excités. Une possibilité est d'augmenter le nombre d'électrons délocalisés en allongeant le système π transmetteur des ligands bipyridiles. Ainsi le complexe de zinc(II) de symétrie D_3 de la figure 7.2-c, présente un β_0 près de 2,5 fois supérieur au complexe de zinc (II) D_3 de

la figure 7.1. Un des intérêts majeurs des octupôles réside d'ailleurs dans l'absence de saturation de la norme de β quand on augmente la longueur des groupements chimiques transmetteurs d'électron [36, 7], saturation qui apparaît par contre pour des symétries dipolaires [144, 145].

7.1.2 Complexes non-linéaires et photoisomérisables

Complexes cibles

Comme nous en avons discuté au cours des chapitres précédents, la technique d'orientation tout-optique nécessite la présence de groupements photoisomérisables. L'option choisie par l'équipe de H. Le Bozec (Université de Rennes I) a été de fonctionnaliser les ligands bipyridiles avec des groupements *azo*. Des études ont toutefois montré que le groupement *azo* ne doit pas être trop proche du métal qui est susceptible d'inhiber le processus de photoisomérisation [146, 147]. En particulier la molécule 4,4'-bis[dibutylaminophénylazo]-2,2'-bipyridine (DBAPA : équivalent *azo* du DBAS) photoisomérise en solution mais le complexe $\text{Zn(II)(DBAPA)(OAc)}_2$ ne photoisomérise plus [148, 146].

C'est pourquoi L. Viau a synthétisé au cours de sa thèse (Université de Rennes I) un ligand bipyridyle où les groupements chimiques transmetteurs sont composés d'une fonction phénylazo photoisomérisable précédée d'un groupement styryl susceptible de réduire l'influence du noyau métallique (noté DBAPAS sur la figure 7.2-a) [38]. Ce ligand a permis l'obtention de complexes de symétries C_{2v} et D_3 avec le zinc (II) (voir figures 7.2-b et 7.2-c).

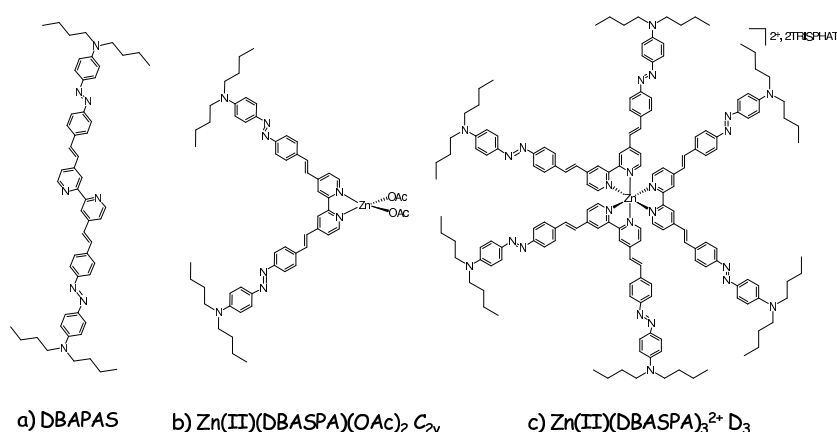


FIG. 7.2 – Ligand DBAPAS photoisomérisable (a) complexé au zinc (II) pour former deux complexes C_{2v} (b) et D_3 (c) photoisomérisables.

La photoisomérisation du ligand DBAPAS et des complexes $\text{Zn(II)(DBAPAS)(OAc)}_2$ et $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ a été vérifiée par L. Viau et E. Ishow au PPSM à l'ENS Cachan par des mesures d'absorption différentielle sous une excitation résonnante [38]. Les rendements de photoconversion estimés sont de 53% pour le ligand libre [96], 45% pour le complexe C_{2v} [141] et 28% pour le complexe D_3 [96]. L'éloignement de la fonction *azo* a donc permis de conserver la propriété de photoisomérisation après complexation. Le rendement de photoconversion du complexe C_{2v} est d'ailleurs proche de celui du ligand seul et signifie qu'en moyenne une fonction azobenzène sur deux photoisomérisent. Dans le cas du complexe D_3 la diminution du rendement signifie qu'environ 1,5 fonctions azobenzène sur 6 photoisomérisent.

Préparation des échantillons

Les complexes photoisomérisables de symétries C_{2v} et D_3 ont été insérés en matrice polymère par dopage d'une solution de PC(10%)/trichloroéthane avec des concentrations massiques de 2% puis centrifugation sur des lames de microscope.

Le complexe D_3 a également été greffé à une matrice de méthylmétacrylate permettant de former un polymère en étoile comportant 8% en masse de composé actif $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$. Les spectres de ces trois films sont présentés sur la figure 7.3. Les densités optiques des films d'octupôles D_3 dopés et greffés sont identiques à 532nm ($\sim 0,2$) pour des concentrations massiques différentes à cause des épaisseurs des films, respectivement $2\mu\text{m}$ et $0,5\mu\text{m}$. La comparaison des spectres d'absorption des films dopés par les molécules $\text{Zn(II)(DBAPAS)(OAc)}_2$ et $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ avec les spectres d'absorption de ces complexes en solution permet d'estimer qu'il y a 3,5 fois plus de molécules par cm^2 sur le film dopé par le complexe C_{2v} que sur le film dopé par le complexe D_3 .

Les complexes sont photoisomérisables en polymère et présentent des cinétiques de conversion typiques des milieux amorphes. En effet la relaxation thermique de l'absorption différentielle de ces systèmes après excitation résonnante présente une décroissance biexponentielle caractéristique d'une large distribution des tailles des cavités de libre diffusion dans le polymère [96, 38].

7.1.3 Orientation tout-optique

Le montage expérimental utilisé ici est similaire au montage de la figure 3.2. Dans le cas présent les molécules considérées ne sont pas luminescentes, par conséquent nous mesurerons les signaux de second et troisième harmoniques générés par l'échantillon.

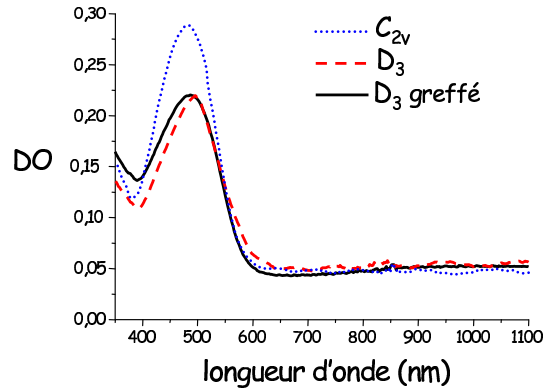


FIG. 7.3 – Spectres d'absorption des films de polycarbonate dopé par les complexes C_{2v} $Zn(II)(DBAPAS)(OAc)_2/2\%$ (points) et D_3 $Zn(II)(DBAPAS)_3^{2+}/2\%$ (tirets) ainsi que du film formé du polymère en étoile $Zn(II)(DBAPAS)_3$ -MMA (8%) (trait continu). La bande d'absorption pour les trois complexes correspond aux transitions ILCT.

Dynamique de l'orientation

L'orientation tout-optique a été effectuée avec des champs incidents polarisés linéairement perpendiculaires pendant une heure. La relaxation de l'ordre induit a ensuite été suivie pendant 30 minutes. Nous donnons sur la figure 7.4, l'orientation des deux films dopés et du film greffé pour des énergies incidentes de $650 mJ/cm^2$ et $70 \mu J/cm^2$ et des champs perpendiculaires. Les dynamiques d'évolution des signaux sont ajustées par des décroissances biexponentielles. Les constantes de vitesses K_1 et K_2 sont données dans le tableau 7.1.

	$K_1 (s^{-1})$	$K_2 (s^{-1})$
I^{SHG} orientation C_{2v} dopé	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
I^{SHG} relaxation C_{2v} dopé	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
I^{THG} C_{2v} dopé	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$
I^{SHG} orientation D_3 dopé	10^{-2}	$2,3 \cdot 10^{-3}$
I^{SHG} relaxation D_3 dopé	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
I^{THG} D_3 dopé	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
I^{SHG} orientation D_3 greffé	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
I^{SHG} relaxation D_3 greffé	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$
I^{THG} D_3 greffé	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$

TAB. 7.1 – Constantes de vitesses des ajustements des courbes de la figure 7.4.

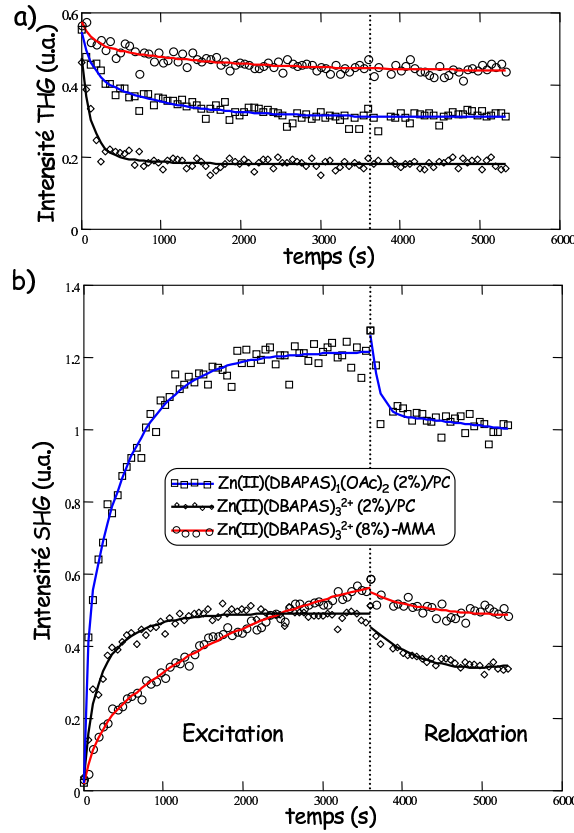


FIG. 7.4 – Dynamique d'évolution des signaux de THG (a) et SHG (b) au cours de l'orientation tout-optique des films dopés (losanges) et greffés (ronds) par la molécule $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ ainsi que du film dopé par la molécule $\text{Zn(II)(DBAPAS)(OAc)}_2$ (carrés) (données non-corrigées des densités moléculaires). Les intensités d'excitation valent $I^\omega = 650 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^{2\omega} = 70 \mu\text{J/cm}^2$ et les champs sont polarisés perpendiculairement. Les ajustements sont effectués à l'aide de fonctions biexponentielles.

En extrapolant les signaux SHG maximum à partir des ajustements exponentiels, on constate que le film d'octupôle greffé présente un signal environ 40% supérieur à celui de l'octupôle dopé. De plus la diminution du signal SHG au cours de la relaxation est de l'ordre de 25% pour le film dopé contre seulement 10% pour le film greffé. Par conséquent le greffage de l'octupôle a non seulement permis de gagner en stabilité thermique comme espéré mais également à améliorer le rapport entre la constante de diffusion des molécules excitées et la constante de diffusion des molécules au repos (le rapport R'/d discuté au cours du chapitre 5). Les constantes de vitesses présentées dans le tableau 7.1 montrent bien que l'orientation du film dopé est plus rapide que celle du film greffé. Ceci permet donc d'obtenir pour ce dernier une efficacité non-

linéaire supérieure et plus stable que pour le film dopé pour un même nombre de molécules considérées.

Le film dopé par le complexe C_{2v} présente quant à lui un signal SHG maximal presque 2,5 fois supérieur au film dopé par le complexe octupolaire avec une perte de signal d'environ 15% pendant la phase de relaxation. Les constantes de vitesse des deux films dopés sont par contre similaires. Les estimations des non-linéarités induites sont toutefois à corriger par le nombre de molécules considérées. En effet le film dopé C_{2v} présente environ 3,5 fois plus de molécules par cm^2 que les films comportant le complexe D_3 . En corrigeant les signaux mesurés par les densités optiques des films (0,165 pour l'octupôle dopé ou greffé et 0,188 pour le complexe C_{2v}), on trouve que les films dopés et greffés D_3 présentent des non-linéarités quadratiques par molécules environ 4,5 et 6,5 fois supérieures au film dopé C_{2v} . Dans le cas des films dopé C_{2v} et D_3 , cette différence s'explique par la différence des non-linéarité moléculaires qui interviennent au carré dans l'intensité SHG totale. De plus le couplage molécule-champ n'est pas identique pour ces deux systèmes pour une configuration de polarisation donnée (ici ω et 2ω perpendiculaires) : la connaissance des anisotropies non-linéaires moléculaires ($\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$) est nécessaire pour conclure sur l'efficacité relative de ces deux molécules à induire une non-linéarité quadratique macroscopique par orientation tout-optique.

En ce qui concerne la génération de troisième harmonique, la diminution des signaux visible sur la figure 7.4-a reflète essentiellement le blanchiment des chromophores. En effet, une excitation par des champs perpendiculaires n'induit qu'une anisotropie faible dans les paramètres d'ordres pairs de la distribution des chromophores comme nous avons pu le constater dans le chapitre 3. C'est pour cela que les signaux de THG n'évoluent pas pendant la phase de relaxation.

Par contre, une excitation par des champs linéaires parallèles induit une anisotropie plus élevée de la partie centrosymétrique de la fonction de distribution dans la direction de polarisation des champs incidents. Ainsi la diminution du signal THG pendant l'orientation va être suivie d'une augmentation après arrêt des champs incidents. Ce phénomène est observable sur la figure 7.5 où l'orientation d'échantillons de DR1(10%)/PC et de $Zn(II)(DBAPAS)_3^{2+}$ (2%)/PC est présentée. Les champs incidents sont dans ce cas parallèles avec $I^\omega = 300 mJ/cm^2$ et $I^{2\omega} = 14 \mu J/cm^2$.

Après orientation, les signaux de THG ne reviennent pas à leur valeur initiale à cause de l'anisotropie rémanente et du blanchiment photoinduit.

Les signaux de SHG permettent de comparer les non-linéarités quadratiques induites dans un film de polycarbonate dopé par le complexe $Zn(II)(DBAPAS)_3^{2+}$ comparé

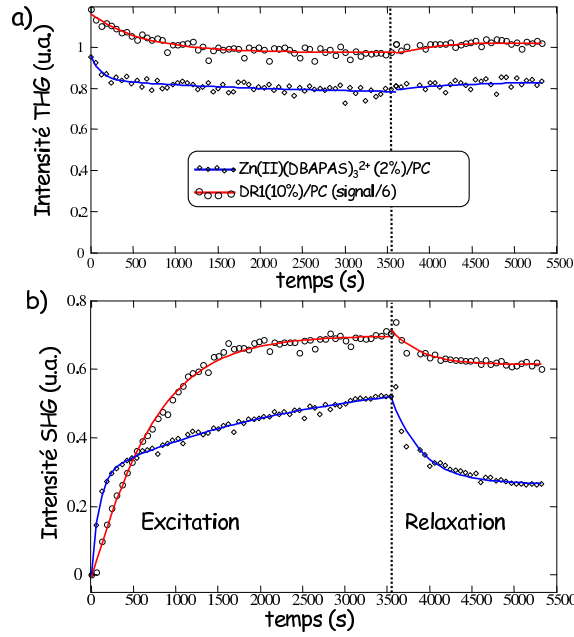


FIG. 7.5 – Dynamique d'évolution des signaux de THG (a) et de SHG (b) au cours de l'orientation de films de DR1(10%)/PC et de $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ (2%)/PC soumis à des champs parallèles d'intensités $I^\omega = 300 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^{2\omega} = 14 \mu\text{J/cm}^2$. Les signaux générés par le film de DR1 sont divisés par 6.

à un dopage par le DR1. En prenant en compte les différences de masses molaires ($M(\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}) = 4072 \text{ g/mol}$ et $M(\text{DR1}) = 314 \text{ g/mol}$), l'échantillon de DR1 présente environ 65 fois plus de molécules par cm^2 que l'échantillon de complexe D_3 . En corrigeant les signaux par la différence de densité optique (0,188 pour le complexe C_{2v} et 2,3 pour le DR1), la non-linéarité induite par molécule pour le complexe organo-métallique est environ 4,5 fois plus élevée que pour la molécule de DR1. Toutefois, la non-linéarité moléculaire du DR1 est environ 10 fois inférieure à celle du complexe octupolaire considéré. Par conséquent la molécule de DR1 s'oriente nettement mieux que le complexe considéré grâce, probablement, à sa taille par rapport aux dimensions des cavités de libre-rotation du polymère.

Les non-linéarités mesurées sur les films dopés et greffés considérés sont très inférieures à celles obtenues avec un échantillon de DR1 plus concentré. Rapportées à une molécule, ces valeurs montrent toutefois que les complexes C_{2v} et D_3 synthétisés à l'Université de Rennes I présentent des aptitudes intéressantes pour l'orientation tout-optique. Les problèmes de solubilité rencontrés au moment de la préparation des films de polycarbonate indiquent qu'il est difficile d'obtenir une importante concentration de molécules actives par dopage d'un polymère avec ces complexes. Ce problème

peut être résolu par greffage du chromophore sur les chaînes de la matrice amorphe puisqu'un polymère en étoile $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ -MMA a été synthétisé par L. Viau avec une concentration massique en espèces actives de 33% [38]. Un facteur d'optimisation de la non-linéarité quadratique induite qui reste à analyser est la présence de transfert d'excitation entre chromophores voisins (voir chapitre 4).

Réponses en polarisation des signaux SHG

Les réponses en polarisation des signaux de SHG sont mesurées par rotation d'une lame demi-onde motorisée à $1,064\mu\text{m}$ (voir le montage de la figure 3.2). Comme expliqué au cours du chapitre 3, cette analyse ne nécessite aucunes hypothèses quant à la symétrie de la molécule mais va au contraire nous apporter des informations sur l'anisotropie non-linéaire moléculaire $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$. Comme expliqué précédemment, la configuration d'écriture permettant d'estimer le plus précisément ρ correspond à des champs linéaires perpendiculaires.

Nous présentons sur la figure 7.6, les réponses en polarisation de la SHG induite sur des films dopés par les complexes C_{2v} (a) et D_3 (b) après orientation avec des champs perpendiculaires d'intensités $I^\omega = 400\text{mJ}/\text{cm}^2$ et $I^{2\omega} = 100\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Les anisotropies moléculaires évaluées à l'aide du modèle stationnaire décrit dans la chapitre 3 sont respectivement $\rho = 1,1 \pm 0,2$ et $\rho = 1,9 \pm 0,5$ pour les molécules C_{2v} et D_3 . Ce résultat montre donc que le complexe comportant trois ligands ne se comporte pas comme un octupôle parfait au cours de l'orientation. Ce phénomène peut avoir deux origines : la molécule ne possède pas véritablement une symétrie D_3 ou les processus de photoisomérisation mis en jeu au cours de l'orientation brisent la symétrie initiale du chromophore.

L'anisotropie moléculaire observée pour le complexe de symétrie à priori D_3 est similaire à celles estimées pour des octupôles D_{3h} plans par R. Piron [53]. Or pour l'une des deux molécules étudiées, une estimation de ρ par des mesures de dépolarisation de la diffusion hyper-Rayleigh à une fréquence non-résonnante a montré que la déviation par rapport au modèle octupolaire n'était probablement pas uniquement dû aux processus d'orientation. Ces phénomènes vont être discutés au cours du paragraphe suivant en utilisant un modèle analytique simple pour décrire les complexes C_{2v} et D_3 ainsi que les molécules étudiées dans la référence [53].

En ce qui concerne les signaux SHG mesurés pour les complexes de zinc comportant un ou trois ligands, les anisotropies mesurées nous permettent de conclure sur

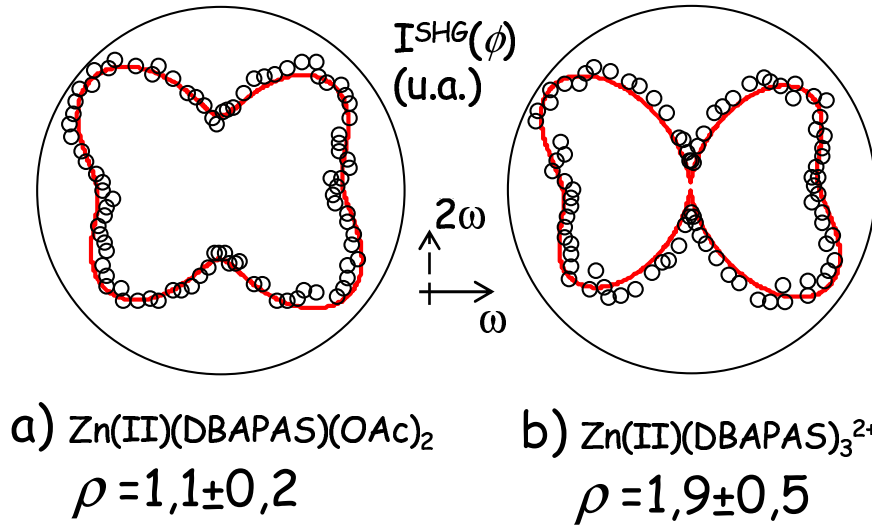


FIG. 7.6 – Réponses en polarisation de l'intensité SHG de films de polycarbonate dopés $\text{Zn(II)(DBAPAS)(OAc)}_2$ (2%) (a) et $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ (2%) (b) après orientation par des champs linéaires perpendiculaires d'intensités $I^\omega = 400 \text{ mJ/cm}^2$ et $I^{2\omega} = 100 \mu\text{J/cm}^2$. Les ajustements théoriques sont obtenus en utilisant l'équation 3.2 du chapitre 3.

l'efficacité de ces systèmes à s'orienter par une excitation croisée à un et deux photons.

En ce qui concerne la comparaison des efficacités non-linéaires macroscopiques des deux complexes, l'expérience présentée sur la figure 7.4 a été effectuée avec des champs perpendiculaires. L'anisotropie du tenseur champ d'écriture est dans ce cas $\rho_E = 2$. Les formules de l'intensité SHG décrites dans le chapitre 3 indiquent qu'une molécule avec $\rho = 2$ présente une intensité SHG dans la direction de polarisation du champ fondamental 1,36 fois plus élevée qu'une molécule avec $\rho = 1$. Par conséquent la non-linéarité macroscopique induite par molécule sur un film dopé par $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ est un peu plus de 3 fois supérieure à celle d'un film dopé par $\text{Zn(II)(DBAPAS)(OAc)}_2$.

La comparaison des comportements du DR1 et du complexe $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ présentées sur la figure 7.5 est aussi fonction des configurations d'écritures. Le tenseur champ d'écriture de champs parallèles possède une anisotropie $\rho_E = \sqrt{2/3}$. Une molécule unidimensionnelle comme le DR1 doit présenter dans ce cas une non-linéarité induite 2,8 fois plus élevée qu'une molécule avec $\rho = 2$. Pour une molécule active, la non-linéarité macroscopique induite sur le film dopé $\text{Zn(II)(DBAPAS)}_3^{2+}$ est finalement environ 13 fois supérieure à celle du film de DR1.

7.2 Modélisation des non-linéarités optiques des complexes de zinc

7.2.1 Modèle VB-CT (valence bond-charge transfer)

La modélisation des complexes organométalliques est difficilement réalisable à l'aide de techniques numériques usuelles à cause de la prise en compte délicate de l'influence des noyaux métalliques. Des techniques analytiques ont été développées au cours des 30 dernières années pour décrire la non-linéarité optique de molécules présentant des transferts de charges entre des groupements donneurs et accepteurs et en particulier les molécules dipolaires unidimensionnelles comme le DR1 ou le DCM. Le modèle le plus simple pour décrire une molécule unidimensionnelle ne présentant qu'un transfert de charge est un modèle à deux niveaux [39, 5]. Une méthode analytique permettant de décrire ces deux niveaux utilise comme base le niveau électronique neutre et un niveau excité zwitterionique où un électron a été cédé par le groupement donneur vers le groupement attracteur en modifiant la conjugaison du système comme indiqué sur la figure 7.7 pour la molécule de DR1 [149, 150, 6].

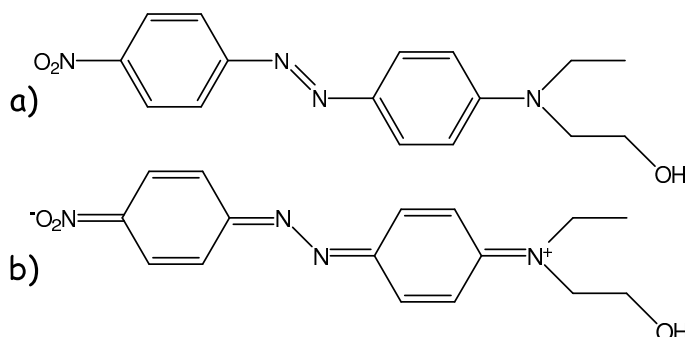


FIG. 7.7 – Formes neutres (VB) (a) et zwitterioniques (CT) (b) de la molécule de DR1.

Ce modèle nommé VB-CT pour *Valence Bond-Charge Transfer* permet d'exprimer les polarisabilités moléculaires en fonction de trois paramètres : la différence d'énergie entre les états neutre et zwitterionique ($E_{VB} - E_{CT}$), l'intégrale d'échange entre les fonctions d'onde de ces états (t) et la différence de moment dipolaire permanent de ces deux formes [6]. Les fonctions d'ondes et énergies propres du système considéré sont alors exprimées en diagonalisant un Hamiltonien modèle qui dépend des énergies des deux formes moléculaires (E_{VB} et E_{CT}) et du couplage entre ces formes (t) selon :

$$H_{VB-CT} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t \\ -t & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

La résolution de ce système est rappelée dans l'Annexe F. Ces expressions permettent de mettre en évidence quels paramètres moléculaires doivent être modulés par ingénierie pour optimiser une propriété optique recherchée[6].

Ce modèle a été par la suite généralisé à des symétries moléculaires plus complexes possédant un nombre supérieur de formes zwitterioniques : molécules quadripolaires unidimensionnelles [40], octupolaires planes [151, 152] et tétraédriques [7]. La généralisation de ce calcul à un système comportant n transferts de charge équivalents a d'ailleurs été publié récemment [7]. Nous rappelons les résultats de ce calcul dans l'annexe F ainsi que les hypothèses effectuées sur les moments de transitions moléculaires dans les modèles VB-CT.

Toutefois ce modèle possède des limites inhérentes à la base choisie pour exprimer l'Hamiltonien décrivant la molécule. En effet, les états neutres et zwitterioniques ne prennent en compte que deux répartitions possibles des électrons dans la molécule. Or des études numériques et expérimentales ont montré que la séparation de charge des états électroniques excités ne se fait pas seulement entre les groupements donneurs et attracteurs mais est répartie régulièrement sur le chemin de conjugaison des électrons π [145]. En particulier quand le chemin de conjugaison s'allonge, la transfert de charge va être écranté et les polarisabilités moléculaires vont saturer [144, 145].

Notre but ici n'est toutefois pas de prévoir l'évolution des non-linéarités moléculaires en fonction des paramètres des transferts de charge. Nous cherchons à utiliser un modèle analytique simple pour analyser l'évolution de l'anisotropie moléculaire $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$ en fonction de la géométrie de la molécule. Nous allons pour cela rappeler les résultats obtenus par M. Cho *et al* pour le modèle VB-3CT permettant de décrire les molécules octupolaires planes de symétrie D_{3h} [151]. Ces expressions nous permettront par la suite d'analyser les résultats expérimentaux obtenus par R. Piron sur de telles symétries moléculaires [53]. Nous analyserons ensuite le cas des complexes de zinc (II) de symétries C_{2v} , D_{2d} et D_3 .

7.2.2 Octupôle plan D_{3h}

Une molécule représentée par un modèle VB- n CT est décrite par un Hamiltonien dont l'expression dans la base des formes neutres et zwitterioniques est donnée dans l'Annexe F. Les énergies et les fonctions d'onde propres de cet Hamiltonien sont

également présentés dans l'Annexe F et ces expressions sont adaptées ici au cas $n=3$. L'Hamiltonien considéré ici avec trois transferts de charge s'exprime comme [151] :

$$H_{D_{3h}} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t & -t \\ -t & E_{CT} & -T & -T \\ -t & -T & E_{CT} & -T \\ -t & -T & -T & E_{CT} \end{pmatrix}, \quad (7.2)$$

où E_{VB} et E_{CT} sont les énergies des états neutres et zwittérioniques et t et T les intégrales d'échanges entre respectivement l'état neutre et un état zwittérionique et deux états zwittérioniques (voir Annexe F).

La figure 7.8 contient une représentation schématique d'une molécule plane de symétrie D_{3h} présentant trois transferts de charge sur les positions *méta* d'un noyau benzénique. Nous représentons également le repère de travail que nous avons considéré. L'axe z est parallèle à l'axe C_3 de la molécule, x est parallèle à une axe C_2 perpendiculaire à z et y est choisi pour former un trièdre direct.

La figure 7.8-c présente la répartition des niveaux d'énergie de la base VB-3CT considérée. La figure 7.8-d présente par contre la répartition des niveaux d'énergie propres après diagonalisation de l'Hamiltonien de l'équation (7.2), effectuée dans l'Annexe F. Nous avons indiqué les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule correspondant à chaque énergie propre. Cette association a été effectuée après calcul des moments dipolaires permanents et de transition des différents états propres du système dans l'Annexe F. Ceci nous permet de vérifier que le modèle considéré ne va pas à l'encontre de la théorie des groupes puisque les états électroniques présentent des symétries et des dégénérescences permises par le groupe D_{3h} .

Ces représentations irréductibles nous permettent également de prédire quels moments permanents et de transition vont être nuls. Ainsi les états correspondant au groupe A'_1 présentent des moments dipolaires permanents nuls et une excitation à un photon ne peut relier ces deux états A'_1 . Ainsi l'état $|e_3\rangle$ n'intervient pas dans les polarisabilités linéaires et quadratiques de la molécule mais uniquement dans les polarisabilités d'ordre supérieur. Ce résultat est en accord avec le modèle à trois niveaux décrivant les octupôles et comportant deux niveaux excités dégénérés qui a été introduit dans la référence [137]. D'autres études ont par contre fait mention d'une dégénérescence des états excités E' et A'_1 en l'absence d'interactions entre les transferts de charge ($T=0eV$) [153]. Le modèle que nous décrivons ici présente au contraire une levée de dégénérescence entre ces états excités même si $T=0$. En effet l'état fondamental $|g\rangle$ et l'état excité $|e_3\rangle$ sont de même symétrie et leur interaction

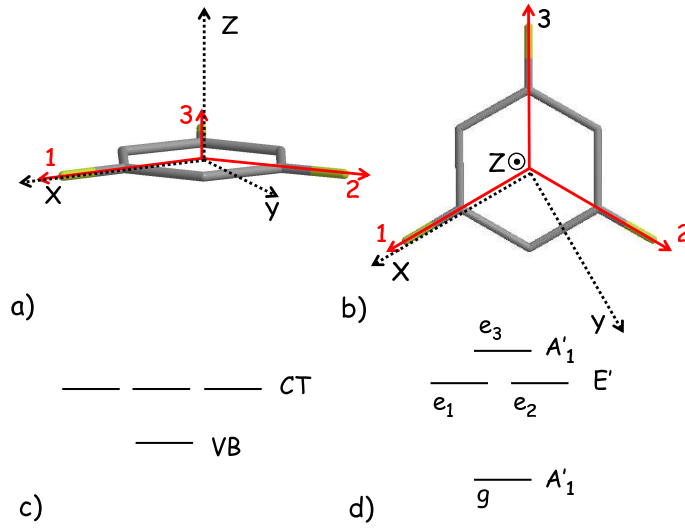


FIG. 7.8 – Représentations schématiques d’une molécule D_{3h} plane présentant trois transferts de charge (dirigés selon les vecteurs 1, 2 et 3) dans le repère $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ (a) de travail et dans le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ (b). Niveaux d’énergie de la base du modèle VB-3CT (c) et énergies propres de la molécule indexées selon leurs représentations irréductibles (d).

dépendant du paramètre t entraîne la déstabilisation de l’état $|e_3\rangle$. L’état $|e_3\rangle$ apparaît dans le spectre d’absorption à deux photons mais n’est pas observable sur un spectre d’absorption linéaire [153].

Les moments dipolaires permanents et de transition calculés permettent d’exprimer les composantes cartésiennes des polarisabilités moléculaires en fonction de deux paramètres μ et θ qui ont été introduits dans la diagonalisation de l’Hamiltonien (voir Annexe F). μ est la norme des dipôles permanents des différentes formes zwitterioniques. θ est défini à partir des énergies des états VB et CT et des intégrales d’échange t et T . Le passage aux composantes sphériques est ensuite effectué en utilisant les formules de changement de base de l’Annexe C. Ceci permet entre autre d’exprimer l’anisotropie moléculaire $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$ en fonction de μ et de θ . Si l’on suppose la symétrie D_{3h} respectée, ρ tend bien évidemment vers $+\infty$.

Une déformation de la molécule entraîne par contre une modification des expressions des moments permanents μ_j des états zwitterioniques de la molécule. Cette déformation implique également un groupe de symétrie différent pour le chromophore considéré et donc un repère de travail différent ($\mathbf{z}$ étant toujours défini comme l’axe de plus haute symétrie). Or les composantes cartésiennes des susceptibilités moléculaires changent avec le repère utilisé.

Par contre les composantes $\|\beta^{J=1}\|$ et $\|\beta^{J=3}\|$ sont indépendantes du repère. En effet, une rotation d'un angle Ω des composantes sphériques d'un tenseur T conserve les ordres J considérés tout en mélangeant les ordres m : $R_\Omega(T)_m^J = \sum_{m'} T_{m'}^J D_{m'm}^J(\Omega)$ pour $-J \leq m' \leq J$.

Par conséquent l'expression de ρ en fonction de μ et de θ est indépendante du repère considéré et nous pourrons donc étudier l'influence de la répartition spatiale des transferts de charge sur l'anisotropie non-linéaire moléculaire. Nous allons tout d'abord étudier l'application du modèle VB-CT aux différents complexes de zinc pour étudier en parallèle l'influence des déformations moléculaires sur ces différents chromophores.

7.2.3 Modèle VB-CT appliqué aux complexes de zinc

Comme nous l'avons expliqué précédemment, une des particularités des complexes de zinc est l'absence de transitions MLCT. Par conséquent les molécules de la figure 7.1 peuvent être modélisées en ne prenant en compte que les transferts de charge intra-ligands (ILCT). On va donc considérer deux transferts de charge par bipyridine séparés d'un angle de 60° d'après la géométrie des atomes de carbones possédant une hybridation sp^2 . Comme expliqué dans l'Annexe F, ces systèmes vont être décrits en considérant un couplage entre les états zwitterioniques d'une même bipyridine et en négligeant le couplage entre les différents ligands. Cette hypothèse explique l'appellation VB- n (2CT) pour ce modèle.

Les énergies et fonctions d'onde propres pour les différentes symétries considérées ainsi que les moments dipolaires permanents et de transition sont exprimées dans l'Annexe F ainsi que les formules générales pour un complexe comportant n ligands bidentates. Nous allons ainsi pouvoir exprimer les hyperpolarisabilités quadratiques en fonctions de μ et θ hors résonance. Nous nous plaçons hors résonance pour étudier l'influence des paramètres géométriques de la molécule sur l'anisotropie $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$ indépendamment des composantes pseudo-vectorielles de β .

Complexe C_{2v}

En considérant un couplage T entre les deux transferts de charge du complexe C_{2v} , l'Hamiltonien décrivant le système s'écrit :

$$H_{C_{2v}} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t \\ -t & E_{CT} & -T \\ -t & -T & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

Cet Hamiltonien est identique à celui décrivant un quadripôle linéaire où les deux transferts de charge s'opposent dans un groupe de symétrie centrosymétrique $D_{\infty h}$. Les fonctions d'onde et les énergies propres de ces deux systèmes s'expriment donc de façon identique dans la base des états neutres et zwitterioniques du modèle VB-2CT mais leurs propriétés optiques sont diamétralement opposées puisque le complexe C_{2v} présente une non-linéarité quadratique et pas une molécule $D_{\infty h}$.

Nous indiquons sur la figure 7.9 une représentation schématique du complexe C_{2v} et ses deux transferts de charge notés 1 et 2 dans le repère de travail. Le ligand bipyridyle est supposé dans le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{z})$. Nous présentons également les diagrammes énergétiques de la base considérée et des états propres du système. Le calcul des moments dipolaires permanents et de transition effectué dans l'Annexe F permet d'associer chaque état propre à une représentation irréductible du groupe C_{2v} .

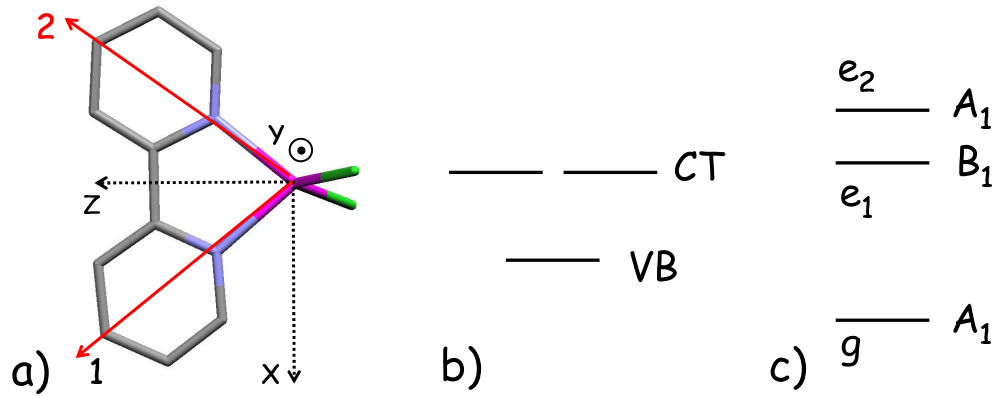


FIG. 7.9 – Représentations schématiques d'une molécule C_{2v} plane présentant deux transferts de charge (dirigés selon les vecteurs 1 et 2) séparés d'un angle de 60° dans le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ (a). Niveaux d'énergie de la base du modèle VB-2CT (b) et énergies propres de la molécule indexées selon leurs représentations irréductibles (c).

On observe ainsi que l'état fondamental et l'état $|e_2\rangle$ sont de symétrie A_1 , ce qui implique que les moments dipolaires permanents de ces états sont parallèles à $\mathbf{z}$. Par contre l'état e_1 de symétrie B_1 va présenter un dipole permanent selon $\mathbf{x}$. Ce schéma à trois niveaux présente des symétries similaires au modèle à trois niveaux adopté par S. Brasselet *et al* dans les références [56, 154] pour décrire une molécule C_{2v} quelconque. L'avantage ici est de pouvoir exprimer les susceptibilités moléculaires à l'aide de seulement deux paramètres : μ et θ .

Complexe D_{2d}

Même si la synthèse du complexe D_{2d} photoisomérisable n'a pour l'instant pas abouti, il nous est apparu judicieux d'étudier cette symétrie moléculaire potentiellement octupolaire. Comme expliqué ci-dessus, nous supposons que seuls les transferts de charge d'une même bipyridine interagissent et donc ce complexe peut être décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H_{D_{2d}} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t & -t & -t \\ -t & E_{CT} & -T & 0 & 0 \\ -t & -T & E_{CT} & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & E_{CT} & -T \\ -t & 0 & 0 & -T & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

La diagonalisation est effectuée dans l'Annexe F. Comme précédemment, le complexe D_{2d} est présenté schématiquement sur la figure 7.10 dans le repère considéré. Ce repère est composé de l'axe z parallèle à l'axe S_4 et les axes x et y parallèles à des axes C_2 pour former un trièdre direct. Les diagrammes énergétiques de la base VB-2(2CT) utilisé et des états propres du système sont également indiqués.

L'état fondamental et l'état $|e_4\rangle$ sont de symétrie A_1 présentant des dipôles permanents nuls et ne peuvent interagir entre eux à la suite d'une excitation à un photon. Ne prendre en compte que les états $|g\rangle$, $|e_1\rangle$ et $|e_4\rangle$ revient à projeter la molécule selon l'axe z et donc à considérer le système comme un quadripôle linéaire centrosymétrique étudié par un système à trois niveaux. C'est la présence des états $|e_2\rangle$ et $|e_3\rangle$ qui entraîne l'apparition d'une hyperpolarisabilité quadratique non-nulle. On remarque à partir des expressions de l'Annexe F que les transitions entre l'état fondamental et ces états excités sont localisés respectivement sur les deux ligands de façon indépendante. Cette localisation découle de l'absence d'interactions entre les ligands. Toutefois la théorie des groupes démontre que cette absence d'interaction est physiquement viable puisque ces deux états forment une base de la représentation irréductible E . De plus, les plans des deux ligands sont orthogonaux l'un à l'autre.

Avec ces vecteurs propres, le complexe D_{2d} correspond à l'association de deux molécules C_{2v} décrites par un modèle à 3 niveaux où seuls les transitions dirigées selon z interagissent tandis que les transitions selon x et y ne sont pas influencées.

La seule composante non-nulle de l'hyperpolarisabilité à considérer hors résonnance β_{xyz} est exprimée en fonction des paramètres du modèle (μ, θ, t, T) dans l'Annexe F.

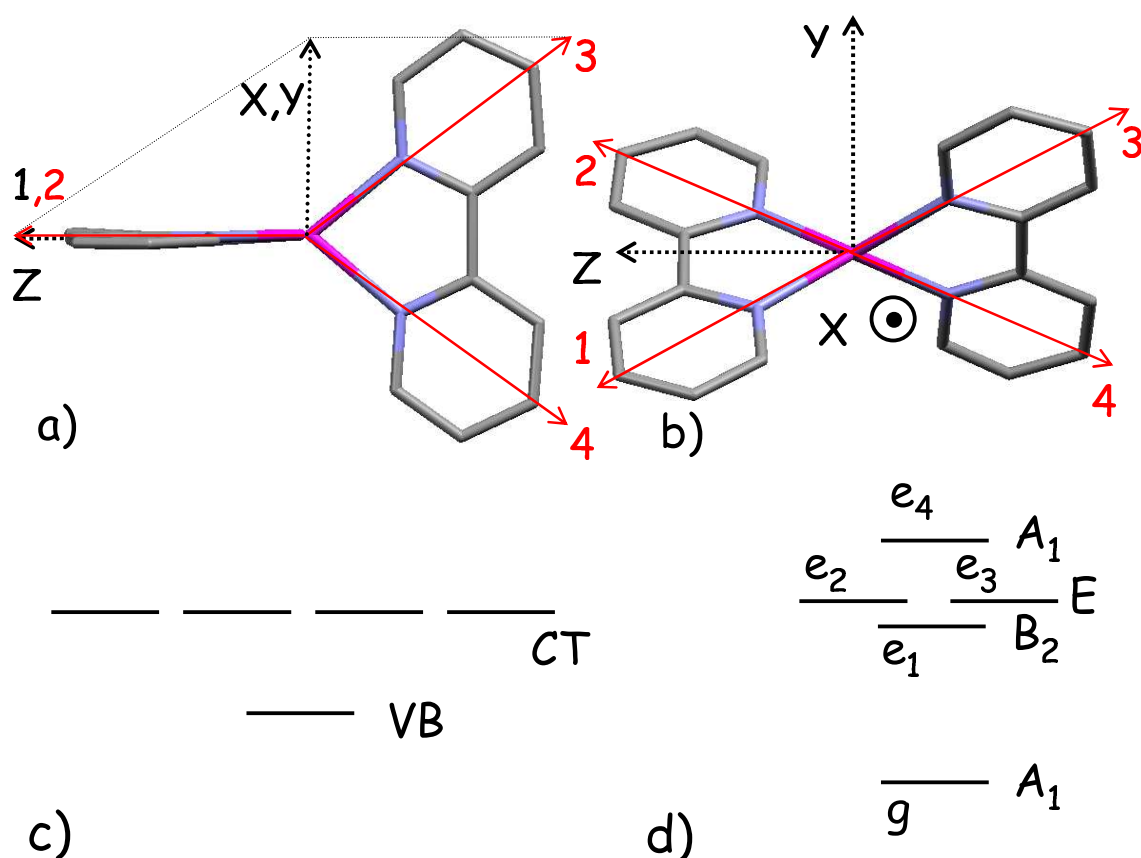


FIG. 7.10 – Représentations schématiques d'un complexe composé de 2 ligands bi-dentates de symétrie D_{2d} présentant 4 transferts de charge (dirigés selon les vecteurs 1 à 4) dans le repère (x, y, z) (a) et dans le plan (y, z) (b). Niveaux d'énergie de la base du modèle VB-2(2CT) (c) et énergies propres de la molécule indexées selon leurs représentations irréductibles (d).

Complexe D_3

Ce système possède une particularité par rapport aux complexes étudiés précédemment. En effet ce complexe est chiral et peut former des hélices droites ou gauches. Toutefois la présence d'un noyau métallique de zinc (II) possédant 10 électrons d signifie que les liaisons métal-ligands sont faiblement stabilisantes et les ligands sont fluxionnels. Par conséquent les conformations en hélice de ces complexes ne sont pas stables : la mobilité des ligands permet de passer d'une hélice droite à une hélice gauche. Les deux énantiomères qui présentent les mêmes propriétés optiques vis-à-vis de polarisations linéaires ont été de plus étudiés expérimentalement dans des mélanges racémiques. Ainsi les processus de dichroïsme circulaire ou de rotation optique non-linéaires peuvent être négligés [155, 156]. Nous n'allons donc étudier qu'un

énantiomère, l'hélice droite. Pour les deux conformations possibles, l'Hamiltonien du modèle VB-3(2CT) est le même :

$$H_{D_3} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t & -t & -t & -t & -t \\ -t & E_{CT} & -T & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & -T & E_{CT} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & E_{CT} & -T & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & -T & E_{CT} & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{CT} & -T \\ -t & 0 & 0 & 0 & 0 & -T & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Les fonctions d'onde et énergies propres sont données en Annexe ainsi que les dipôles permanents et de transition pour une hélice droite. Ces calculs permettent d'établir le diagramme énergétique de la molécule indiqué sur la figure 7.11-f. Nous présentons également des hélices gauches et droites de façon schématique sur les figures 7.11-a,-b,-c et -d dans le repère $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. Ce repère est identique à celui de la molécule D_{3h} avec $\mathbf{z}$ parallèle à l'axe C_3 , $\mathbf{x}$ parallèle à l'axe C_2 et $\mathbf{y}$ formant le trièdre direct.

On remarque une dégénérescence d'états de symétrie E et A_2 qui est due à l'absence d'interaction entre les ligands. Cette absence n'est donc qu'une approximation du modèle mais ne respecte pas le groupe de symétrie D_3 . Les fonctions d'onde propres correspondant à ces niveaux dégénérés pourraient être localisées sur les trois ligands pris indépendamment. Toutefois nous avons décidé dans l'Annexe F de recombinaer ces vecteurs pour respecter les représentations irréductibles du groupe D_3 . Ceci montre que même s'il est parfaitement adapté pour l'étude d'un complexe D_{2d} , le modèle VB- n (2CT) nécessiterait une perturbation prenant en compte une interaction T' entre les ligand qui lèverait la dégénérescence $A_2 + E$.

Le modèle VB-3(2CT) laisse penser qu'il est possible d'associer 3 molécules C_{2v} pour former le complexe D_3 en ne faisant interagir que les transitions radiale dans une symétrie D_{3h} . En effet en négligeant les états $|e_3\rangle$, $|e_4\rangle$ et $|e_5\rangle$, on retrouve le modèle à 4 niveaux de la molécule plane D_{3h} .

Avec les bases choisies pour ces états propres, il est possible de visualiser quelles interactions interviennent dans l'hyperpolarisabilité quadratique du complexe. Ainsi l'état de symétrie A_2 n'intervient que dans les composantes résonnantes de β . Hors résonance l'hyperpolarisabilité présente les mêmes propriétés de symétrie que la molécule D_{3h} .

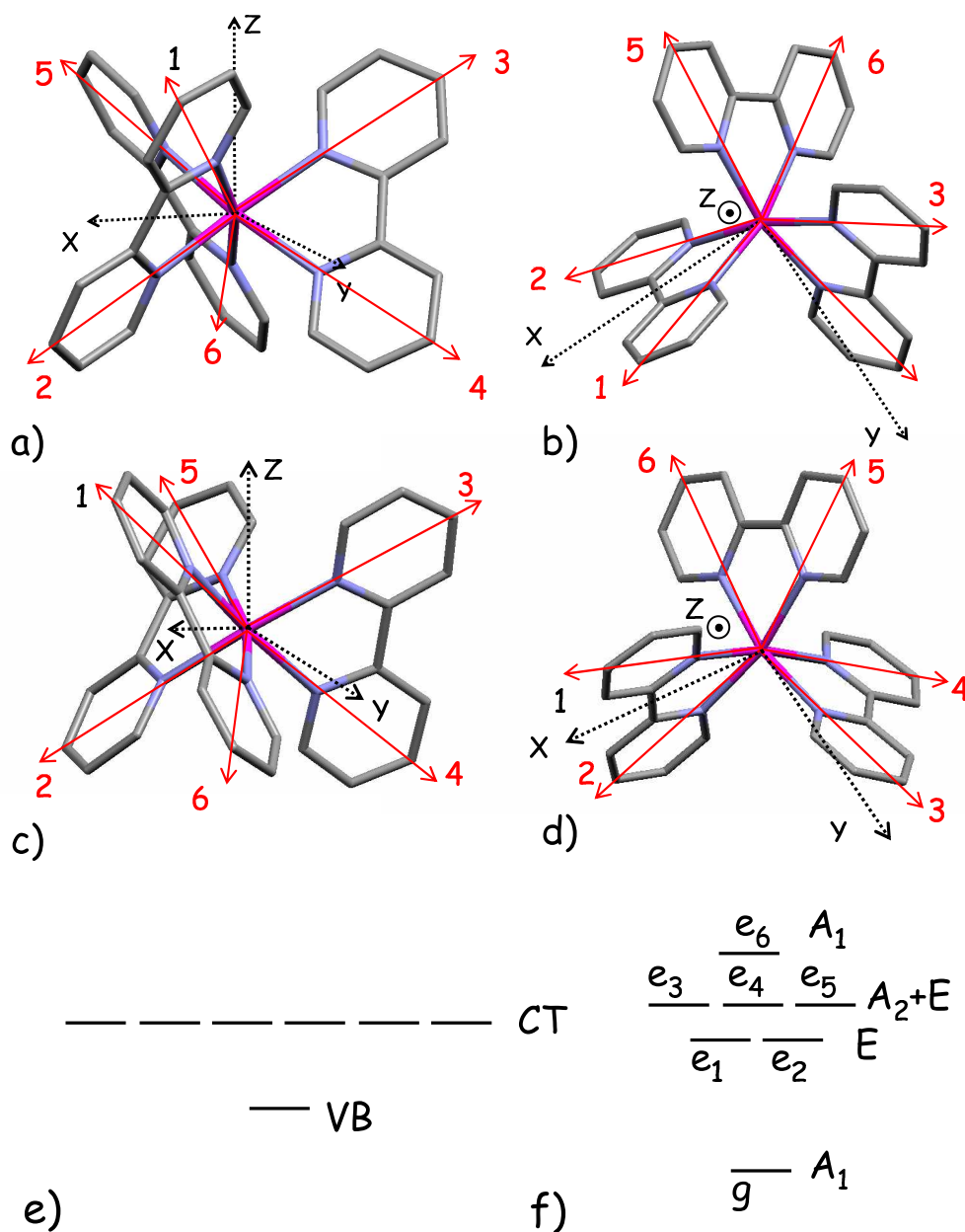


FIG. 7.11 – Représentations schématiques de complexes D_3 formant respectivement des hélices gauches et droites dans le repère de travail (a,c) et le plan (x,y) (b,d). Les 6 transferts de charges de chaque complexe sont dirigés selon les vecteurs 1 à 6. Niveaux d'énergie de la base du modèle VB-3(2CT) (e) et énergies propres de la molécule indexées selon leurs représentations irréductibles (e).

7.3 Dépendance de l'anisotropie quadratique avec la géométrie moléculaire

Au cours de cette partie nous allons étudier l'évolution des anisotropies $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$ des différentes symétries moléculaires considérées quand nous déformons les chromophores. En brisant les symétries d'ordre 3 des différents octupôles étudiés, nous allons évidemment obtenir des anisotropies finies. Le but est ici d'estimer un ordre de grandeur des déformations nécessaires pour obtenir des anisotropies proches de celles évaluées par orientation tout-optique (ou par dépolarisation de la DHL dans le cas de l'octupôle D_{3h}).

Nous allons nous limiter à l'étude des anisotropies à fréquence nulle, c'est à dire dans la limite de validité spectroscopique des conditions de la symétrie de Kleinman. L'étude des composantes pseudo-vectérielles fait intervenir des expressions plus complexes comme le suggèrent les expressions des moments dipolaires permanents et de transition de l'Annexe F.

Une autre approximation majeure sous-entendue dans cette partie est la conservation des modèles VB- n CT et VB- n (2CT) même après déformation des molécules. Or si l'équivalence entre les transferts de charge est conforme à la théorie des groupes, la perte de symétries d'ordre 2 ou 3 sous-entend que les couplages entre les différents groupements chimiques des chromophres ne sont plus identiques. Il est donc important de limiter l'altération des géométries des chromophores à des ordres de grandeur raisonnables.

L'anisotropie moléculaire dépend de plusieurs paramètres dans les calculs suivant : les intégrales d'échanges t et T , le paramètre θ et la géométrie moléculaire par la projection des dipôles des formes zwitterioniques dans le repère de travail. Le paramètre μ (la norme des dipôles des formes zwitterioniques) n'intervient que dans l'amplitude de β . Une difficulté réside donc dans l'estimation des paramètres t , T et surtout θ qui indique l'importance des transferts de charge dans les états fondamentaux des différentes molécules.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux molécules octupolaires D_{3h} avant de nous intéresser aux différents complexes de zinc.

7.3.1 Molécules octupolaires planes de symétrie D_{3h}

Nous indiquons sur la figure 7.12, le couple de molécules étudiées par R. Piron au cours de sa thèse (ENS Cachan) [53]. La différence entre ces deux molécules est

7.3. Dépendance de l'anisotropie quadratique avec la géométrie moléculaire

la présence de groupements attracteurs CN sur le noyau benzénique de la molécule 7.12-b. Nous présentons également les valeurs d'anisotropie moléculaire estimées par poling optique et dépolarisation de la diffusion harmonique de la lumière ainsi que les non-linéarités quadratiques mesurées par DHL. Les anisotropies des molécules 7.12-a et 7.12-b estimées par orientation tout-optique sont obtenues à résonance optique. De même pour la molécule 7.12-b, la mesure de DHL à $1,32\mu m$ est toujours à résonance. Par contre la mesure de ρ par DHL de la molécule 7.12-a est effectuée hors résonance.

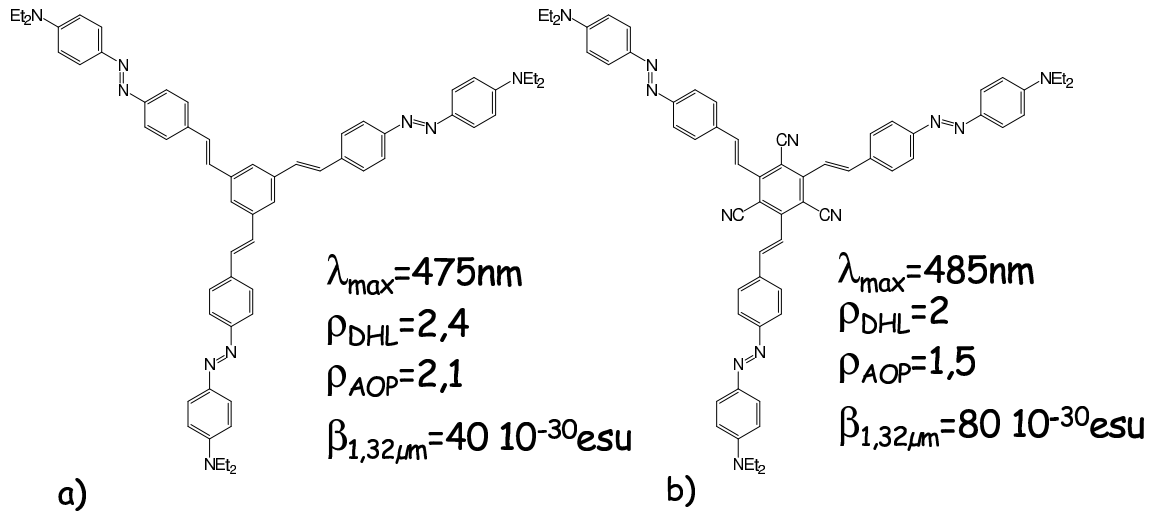


FIG. 7.12 – Molécules D_{3h} étudiées par orientation tout-optique et DHL par R. Piron synthétisées respectivement dans les laboratoires du professeur G. Viscardi (Université de Turin) (a) et du professeur B. R. Cho (Université de Corée) (b). Les valeurs des anisotropies et des normes de β sont tirées de la référence [53].

Il est possible d'estimer t et θ pour l'octupôle 7.12-a à partir de spectres d'absorption à un et deux photons. En effet la fréquence d'absorption à un photon à $475nm$ correspond à une différence d'énergie entre l'état fondamental et les états dégénérés E' de $2,6eV$. Le spectre d'absorption à deux photons présenterait par contre deux pics correspondant respectivement aux transitions entre l'état fondamental et les états E' et A'_1 . La différence entre ces deux pics a été estimée à environ $0,1eV$ par des calculs numériques pour une molécule équivalente à celles de la figure 7.12 [153]. À partir des équations (F.8), il est alors possible d'estimer que $t=0,3eV$ et $\theta=0,4rad$. Dans le cas de l'octupôle -b ($\lambda_{max}=485nm$) $t=0,2eV$ et $\theta=0,55rad$.

Ces valeurs correspondent à des charges effectives de $+0,01$ électron sur les groupements donneurs amino. Même si cette estimation semble raisonnable, des calculs de

chimie théorique permettraient probablement d'obtenir une évaluation plus précise de θ .

Des expressions des moments dipolaires des formes zwitterioniques sont données dans l'Annexe F pour une molécule parfaitement octupolaire. Nous considérons maintenant deux déformations possibles de la molécule : une déviation par rapport aux angles $2\pi/3$ entre les transferts de charge et une perte de la planéité de la molécule avec un transfert de charge sortant du plan (effet "parapluie" avec μ_2 choisi arbitrairement). Le repère de travail considéré peut être le même que précédemment compte tenu de l'indépendance de l'anisotropie moléculaire vis-à-vis du repère choisi. Le dipôle μ_1 est à nouveau supposé parallèle à l'axe $\mathbf{x}$ (voir figure 7.8-a). On introduit donc deux angles σ et ξ variables correspondant respectivement à $(\mu_2, \mathbf{x})$ et $(\mu_3, \mathbf{x})$ (voir figure 7.13). On définit également ϵ l'angle entre μ_2 et le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ (voir figure 7.13) soit :

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu(1, 0, 0); \quad \mu_2 = \mu(-\cos(\pi - \sigma)\cos(\epsilon), \sin(\pi - \sigma)\cos(\epsilon), \sin(\epsilon)) \\ \mu_3 &= \mu(-\cos(\pi - \xi), -\sin(\pi - \xi), 0)\end{aligned}\tag{7.6}$$

Les dipôles permanents et de transition des états propres de la molécule sont calculés

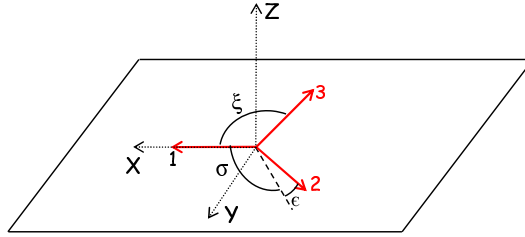


FIG. 7.13 – Représentation d'une molécule D_{3h} et des angles de déformation considérés dans le repère de travail.

à partir de ces formules (voir équation (F.9)). À la différence des formules présentées en Annexe F, les dipôles permanents de l'état fondamental et de l'état excité $|e_3\rangle$ ne sont plus nuls. De même, l'état $|e_3\rangle$ intervient dans la susceptibilité du second ordre de la molécule avec la perte de la symétrie d'ordre 3.

L'hyperpolarisabilité quadratique est alors calculée à l'aide des expressions obtenues par la théorie de perturbation d'Orr et Ward [32]. Ces composantes cartésiennes erronées de β (car évaluées dans un mauvais repère) permettent de donner les bonnes expressions de $\beta_{J=1}$ et $\beta_{J=3}$ en utilisant les formules de changement de base de l'Annexe C obtenues en supposant les conditions de Kleinman valides [157], ce qui est le cas de ce calcul à fréquence nulle.

On peut ainsi tracer par exemple l'anisotropie $\rho = \|\beta^{J=3}\|/\|\beta^{J=1}\|$ en fonction de σ

et ξ pour $\epsilon=0^\circ$ comme indiqué sur la figure 7.14. Ces courbes montrent que, comme prévu, l'anisotropie baisse fortement dès que σ et ξ diffèrent de 120° . Comme on pouvait s'y attendre, les minima de ρ sont obtenus pour les structures les plus déformées ($\xi=\sigma=\pi/2$ et $\xi=\sigma=5\pi/6$).

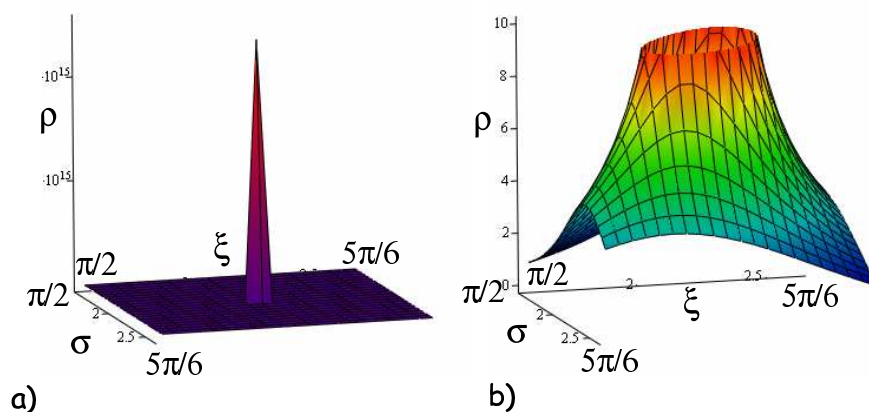


FIG. 7.14 – a) : Évolution de l'anisotropie moléculaire en fonction de σ et ξ pour $t=0,3eV$ et $\theta=0,4$. b) : Détail de la courbe a) pour ρ compris entre 0 et 10.

Pour $\sigma = 120^\circ$ et $\xi = 110^\circ$ (choisi pour éviter que la valeur de ρ ne diverge), nous avons tracé également ρ en fonction de ϵ sur la figure 7.15-a. De nouveau l'anisotropie diminue à mesure que la molécule se déforme. On a tracé également ρ en fonction de σ et ξ pour $\epsilon = 20^\circ$ sur la figure 7.15-b. Dans ce cas même avec $\sigma = \xi = 120^\circ$, la molécule n'est plus parfaitement octupolaire (même si ρ est maximal).

Mais de quel ordre de grandeur peut-être la déformation moléculaire sans donner une image physiquement irréaliste de ce système ? La figure 7.16 présente plusieurs conformations possibles de la molécule 7.12-a avec les déformations angulaires par rapport au cas idéal (7.16-a) qui respecte la symétrie d'ordre 3. Les conformations 7.16-b, 7.16-c et 7.16-d correspondent à des enchaînements différents des doubles liaisons en respectant systématiquement la stéréochimie *trans* avec des angles σ et ξ variant de 10° à 20° par rapport au cas idéal. La dernière configuration (7.16-e) présente une conformation *cis* sur l'un des bras à transfert de charge.

Les configurations 7.16-a à 7.16-d présentent des énergies d'états fondamentaux très proches. Ainsi à température ambiante, la molécule doit être décrite par un ensemble statistique de ces conformation avec une configuration respectant la symétrie d'ordre 3 contre 3 configurations de type 7.16-b, 3 de type 7.16-c et 9 conformations de type 7.16-d. La configuration 7.16-e ou tout autre conformation présentant une stéréochimie *cis* n'apparaît que sous une excitation lumineuse.

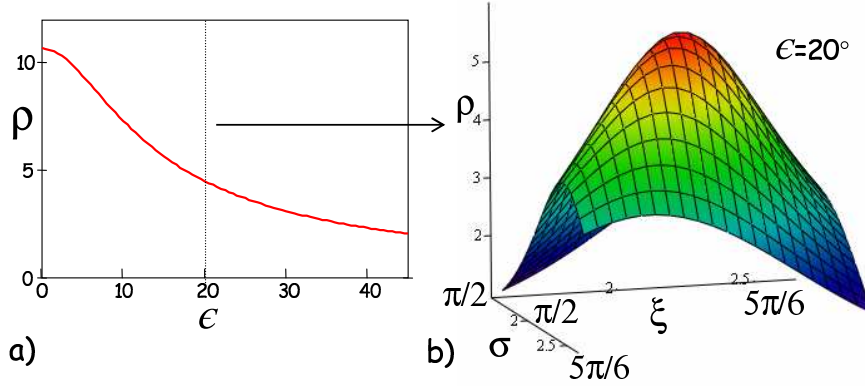


FIG. 7.15 – a) : Évolution de l'anisotropie moléculaire en fonction de ϵ pour $\sigma = 120^\circ$, $\xi = 110^\circ$, $t = 0, 3eV$ et $\theta = 0, 4$. b) : Évolution de l'anisotropie moléculaire en fonction de σ et ξ pour $\epsilon = 20^\circ$.

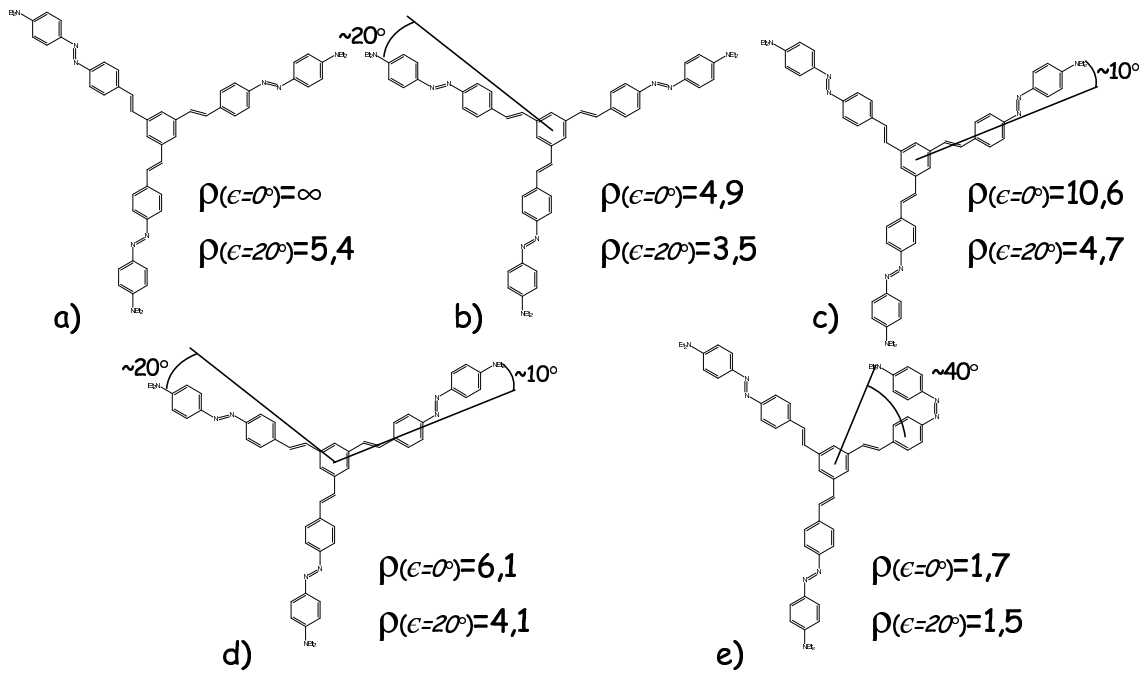


FIG. 7.16 – Différentes conformations de la molécule 7.12-a et les anisotropies estimées par le modèle VB-3CT pour $\epsilon = 0^\circ$ et $\epsilon = 20^\circ$ avec les angles indiqués sur la figure et avec ($t = 0, 3eV$, $\theta = 0, 4$).

Nous avons évalué les anisotropies de ces différentes configurations pour $\epsilon=0^\circ$ et 20° . Le modèle VB-3CT n'est à priori pas applicable au photoisomère 7.16-e. Toutefois cette valeur nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de ρ .

Bien évidemment ρ tend vers l'infini pour la conformation 7.16-a avec $\epsilon = 0^\circ$. Les conformations 7.16-b, 7.16-c et 7.16-d présentent des anisotropies comprises entre 5 et 10 donc nettement supérieures à celles estimées expérimentalement par R. Piron ($\sim 2,5$). La configuration 7.16-e présente par contre une anisotropie inférieure à celle obtenue expérimentalement.

Avec $\epsilon = 20^\circ$, les anisotropies des différentes configurations *trans* sont maintenant comprises entre 3,5 et 5,5, même la configuration $\sigma = \xi = 120^\circ$. Un ensemble statistique de ces conformations va donc présenter une anisotropie proche de celle évaluée expérimentalement.

Par contre ces anisotropies ne correspondent pas à celles mesurées pour la molécule 7.12-b ($\rho \sim 1,5$). Toutefois cette molécule ayant toujours été analysée à résonance optique (en DHL comme en orientation tout-optique), il semblerait logique que statistiquement plus de photoisomères *cis* soient à prendre en compte dans la mesure de ρ et que son anisotropie soit donc inférieure à celle de la molécule 7.12-a moins résonnante.

Ces calculs montrent que dans le cadre du modèle considéré, prendre en compte les différentes conformations *trans* de la molécule 7.12-a ne suffit pas pour expliquer l'anisotropie mesurée expérimentalement sans briser la planéité du système. Il faut donc soit considérer que la molécule n'est pas parfaitement plane (ce qui a été avancé par des mesures numériques sur des systèmes analogues dans la référence [151]), soit admettre qu'un ensemble statistique d'états *cis* intervient (les deux hypothèses n'étant d'ailleurs pas exclusives). Dans le cas de la molécule 7.12-b, prendre en compte des photoisomères *cis* semble nécessaire.

7.3.2 Complexe C_{2v} ne comportant qu'un ligand bipyridyle

Le but ici n'est pas d'étudier l'évolution de l'anisotropie moléculaire en fonction des paramètres géométriques du complexe. En effet la mesure d'anisotropie effectuée par orientation tout-optique n'est pas en désaccord avec l'hypothèse d'une symétrie C_{2v} plane. En effet l'anisotropie d'une molécule C_{2v} dépend de l'importance relative de β_{zzz} et β_{xxz} .

Nous allons nous intéresser à l'évolution de l'amplitude et de l'anisotropie moléculaire en fonction de θ et de l'angle séparant les deux transferts de charge σ . Cet angle vaut

à priori 60° si le ligand est plan et l'hybridation sp^2 des atomes de carbone est respectée (voir figure 7.2-b). Toutefois des données cristallographiques ont montré que même en phase cristalline, le ligand bipyridyle présente une torsion ξ de l'ordre de 1° à 16° (voir tableau 7.3). Par conséquent l'angle séparant les deux transferts de charge est plutôt compris entre 60° et 65° .

Fichier CDCC	ADOLU	CEFFOI	DOLVEF	ECIBUN	FUXMEQ
ξ ($^\circ$)	13	7	6,5	9,8	13
Fichier CDCC	JOCZEG	KAKVAT	KAKVIB	KAKYUQ	MUJJOQ
ξ ($^\circ$)	1,1	9,1	3,1	2	7,3
Fichier CDCC	MUJJUW	ODEBAA	REWJAE	WEDVIK01	WITLAM
ξ ($^\circ$)	7,2	8	8	16	1

TAB. 7.2 – Angles de torsion de bipyridines complexées au zinc (II) mesurés à partir de différentes structures cristallographiques.

Le repère de travail est inchangé et les dipôles des deux formes zwitterioniques s'expriment selon les expressions (les numérotations correspondent à la figure 7.9) :

$$\mu_1 = \mu(\sin(\sigma/2), 0, \cos(\sigma/2)); \mu_2 = \mu(-\sin(\sigma/2), 0, \cos(\sigma/2)) \quad (7.7)$$

Ces expressions permettent d'évaluer les évolutions de la norme et de l'anisotropie de β en fonction de θ et σ présentées sur la figure 7.17. Le paramètre de couplage T est à nouveau supposé nul et t est supposé égal à $0,5eV$.

En ce qui concerne la norme de β , on observe différents phénomènes. Pour $\sigma = 0^\circ$, le système se comporte comme un dipôle unidimensionnel avec annulation de β pour $\theta = \pi/2$ quand les dipôles permanents des états fondamentaux et excités sont égaux comme le prévoit le modèle à deux niveaux [39, 5]. Pour $\sigma = 180^\circ$, β est nul quelque soit la valeur de θ , puisque la molécule devient alors centrosymétrique. On observe de plus l'existence d'un optimum de β avec θ pour $0^\circ < \sigma < 180^\circ$. En effet quand θ augmente, le dipôle permanent de l'état fondamental augmente avec une diminution corrélative de la composante β_{zzz} .

On observe bien évidemment que ρ est égal au facteur géométrique $\sqrt{2/3} = 0,816$ quand $\sigma = 0^\circ$ puisque le système est alors unidimensionnel. L'augmentation de ρ avec σ provient de la diminution de β_{zzz} qui contribue majoritairement à la composante dipolaire tandis que β_{xxz} , contribuant essentiellement à la composante octupolaire, augmente.

La courbe 7.17-b indique qu'il existe une infinité de couples θ, ρ pour lesquels l'anisotropie atteint la valeur estimée expérimentalement par orientation tout-optique de

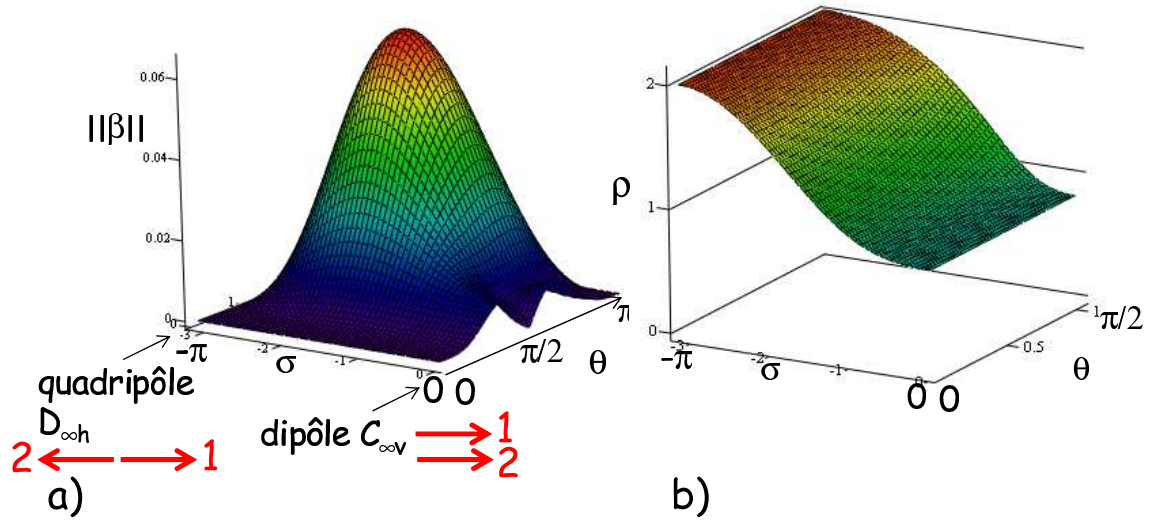


FIG. 7.17 – a) : Évolution de la norme de β en fonction de θ et σ pour $T=0eV$ et $t=0,5eV$. Les vecteurs 1 et 2 représentent les directions des transferts de charge de la bipyridine. b) : Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de θ et σ pour $T=0eV$ et $t=0,5eV$.

$\rho=1,1 \pm 0,2$. Toutefois pour σ compris entre 60° et 65° , θ doit être compris entre 0 et 0,55 radian pour conserver cette valeur d'anisotropie. Cette intervalle est obtenu quelque soit la valeur choisie pour t . Cette estimation de θ implique une charge effective d'environ $+0,02$ sur les groupements donneurs amino.

Compte-tenu de la fréquence d'absorption du film utilisé ($483nm$) et de l'expression des énergies des états excités (voir Annexe F), cette valeur de θ indique que t est compris entre 0 et $0,5eV$.

7.3.3 Complexe D_3 comportant trois ligands bipyridyles

Le complexe de symétrie D_3 peut se prêter à un nombre important de déformations indépendantes. Le cas de la molécule D_{3h} nous a montré que la conformation des doubles liaisons $C=C$ et $N=N$ pouvait faire varier l'angle entre les transferts de charge localisés sur une même bipyridine. Nous notons σ_1 , σ_2 et σ_3 ces angles pour les trois ligands. De plus une étude bibliographique sur des cristaux de zinc (II) complexé par 3 ligands bipyridyles non-fonctionnalisés a montré que les ligands présentaient des torsions importantes, en général supérieures à celles des complexes C_{2v} (voir tableau). On observe régulièrement une torsion d'une bipyridine de l'ordre de 20° quand les deux autres sont proches de 5° . On note ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 ces torsions. Ces angles ne prennent pas en compte les positions relatives des ligands entre eux.

Fichier CDCC	NEMPAW	ROKHII	CUFQOJ	RUNXAZ	WOTSON
ξ_1 (°)	11,4/15,7	16,5	0,5	17,1	25,7
ξ_2 (°)	6,2/4,2	4,7	0,5	11,8	24,8
ξ_3 (°)	6,2/4,2	4,7	0,5	3,5	12,6
Fichier CDCC	WUPWOT	XUJDEL	YUMJIZ	FUPQEM	ZAMGAV
ξ_1 (°)	4,1	11,1	5,4/17,6	11,7	25,7
ξ_2 (°)	4,1	4,6	6,3/14,1	0,4	7,3
ξ_3 (°)	4,1	3,8	1,4/9,8	0,4	7,3
Fichier CDCC	ZAMGAV01	ZAMGAV02			
ξ_1 (°)	23,9	25,3			
ξ_2 (°)	6,6	6,3			
ξ_3 (°)	6,6	6,3			

TAB. 7.3 – Angles de torsion des trois bipyridines complexées au zinc (II) mesurés à partir de différentes structures cristallographiques. La présence de deux angles pour une même structure correspond à la présence de deux complexes différents dans la maille élémentaire.

Pour ne pas négliger de déformation possible, nous avons également introduit deux couples d'angles $(\epsilon_1, \varsigma_1)$ et $(\epsilon_2, \varsigma_2)$ définissant la position de deux ligands par rapport au troisième (ici nous prendrons le premier ligand composé des premier et deuxième transferts de charge comme référence).

Le repère que nous considérons ici est différent de celui de la figure 7.11. En effet les expressions des dipôles des formes zwitterioniques μ_i dans ce repère (équations (F.22)) montre que celui-ci n'est probablement pas le plus judicieux. Or comme l'anisotropie moléculaire est indépendante du repère choisi, nous allons utiliser le repère de la figure 7.18 où les différents angles de déformation sont indiqués.

Comme précédemment, nous nous limitons à l'étude d'une hélice droite avec :

$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= \mu(\cos(\pi/4 - \sigma_1/2)\cos(\xi_1), \sin(\xi_1), -\sin(\pi/4 - \sigma_1/2)\cos(\xi_1)) \\
 \mu_2 &= \mu(\sin(\pi/4 - \sigma_1/2)\cos(\xi_1), -\sin(\xi_1), -\cos(\pi/4 - \sigma_1/2)\cos(\xi_1)) \\
 \mu_3 &= \mu(-\sin(\pi/4 - \sigma_2/2 - \epsilon_1)\cos(\xi_2 + \varsigma_1), \cos(\pi/4 - \sigma_2/2 - \epsilon_1)\cos(\xi_2 + \varsigma_1), \sin(\xi_1 + \varsigma_1)) \\
 \mu_3 &= \mu(-\cos(\pi/4 - \sigma_2/2 + \epsilon_1)\cos(\xi_2 - \varsigma_1), \sin(\pi/4 - \sigma_2/2 + \epsilon_1)\cos(\xi_2 - \varsigma_1), -\sin(\xi_1 - \varsigma_1)) \\
 \mu_5 &= \mu(\sin(\xi_3 + \varsigma_2), -\sin(\pi/4 - \sigma_3/2 - \epsilon_2)\cos(\xi_3 + \varsigma_2), \cos(\pi/4 - \sigma_3/2 - \epsilon_2)\cos(\xi_3 + \varsigma_2)) \\
 \mu_6 &= \mu(-\sin(\xi_3 - \varsigma_2), -\cos(\pi/4 - \sigma_3/2 + \epsilon_2)\cos(\xi_3 - \varsigma_2), \sin(\pi/4 - \sigma_3/2 + \epsilon_2)\cos(\xi_3 - \varsigma_2))
 \end{aligned} \tag{7.8}$$

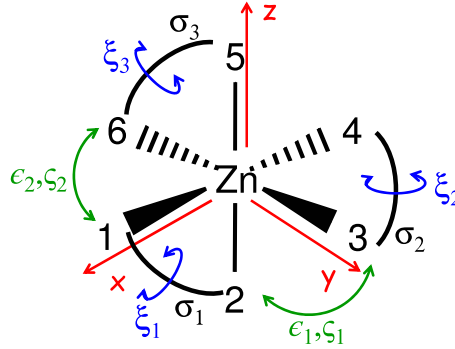


FIG. 7.18 – Représentation d'un complexe D_3 et des angles de déformation considérés dans le repère de travail.

Pour pouvoir étudier l'évolution de l'anisotropie avec ces différents paramètres angulaire, il faut déjà estimer θ , t et T pour cette molécule. Le paramètre d'échange t peut être supposé constant entre les complexes C_{2v} et D_3 puisque les formes neutres et zwitterioniques considérées sont quasi-inchangée. Donc t est de l'ordre de $0,25eV$. Comme la longueur d'onde d'absorption du complexe D_3 est la même que celle du complexe C_{2v} , on peut estimer que $\theta \approx 0,45$ en supposant $T \ll t$.

Dans le cas de la molécule D_{3h} , nous avons négligé l'influence du paramètre T d'interaction entre les transferts de charge. Toutefois dans le cas du complexe D_3 , introduire un paramètre T non-nul est nécessaire pour prendre en compte l'aspect bidentate des ligands bipyridyles.

L'influence de T sur l'hyperpolarisabilité quadratique dépend de l'angle séparant les transferts de charge d'une bipyridine. En effet, si T est nul et que cet angle atteint 90° , le système considéré est alors un octaèdre centrosymétrique et β s'annule. La norme $\|\beta\|$ varie ainsi fortement avec T comme on peut le voir sur la figure 7.19-a. Par contre si cet angle reste proche de 60° , l'influence de T est faible sur la non-linéarité du second ordre comme on peut l'observer sur la figure 7.19-b qui présente l'évolution de la norme de β en fonction de T pour $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 60^\circ$.

Compte tenu de la bande d'absorption de l'octupôle ($\sim 80nm$), les différents états excités ne peuvent pas être séparés de plus de $0,3eV = 2T$ (d'après les valeurs propres de la matrice (7.5) données en Annexe F). Nous prendrons $T = 0,05eV$ par exemple. Le premier élément géométrique dont nous allons étudier l'influence est la torsion des bipyridines puisque celle-ci apparaît dans des structures cristallographiques de complexes $Zn(II)(bipyridine)_3$. Ces structures présentent souvent deux angles de torsion égaux et un différent. Nous conservons pour l'instant un angle de 60° entre les deux branches de la bipyridine et $\epsilon_i = \varsigma_i = 0$. Nous avons tracé sur la figure 7.20-a l'évo-

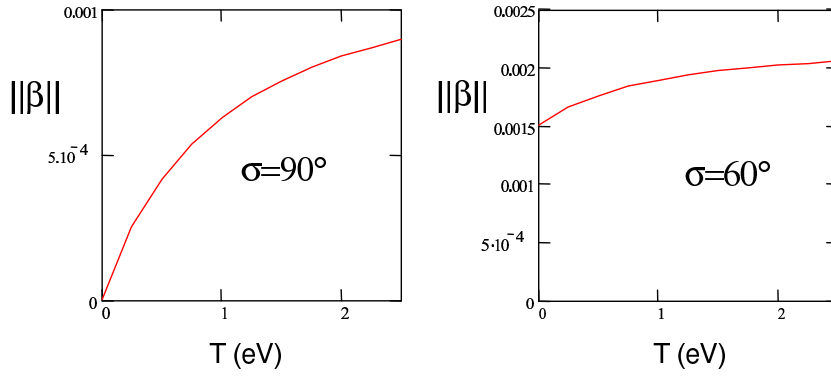


FIG. 7.19 – Évolution de la norme de β en fonction de T pour $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 90^\circ$ (a) et 60° (b).

lution de l'anisotropie moléculaire en fonction de ξ_1 avec $\xi_2 = \xi_3 = 0^\circ$. Comme prévu l'anisotropie tend vers l'infini pour $\xi_1 = 0^\circ$ quand l'axe C_3 est conservé. Elle diminue fortement avec ξ_1 pour atteindre 20 pour $\xi_1 = 20^\circ$, valeur couramment observée en cristallographie.

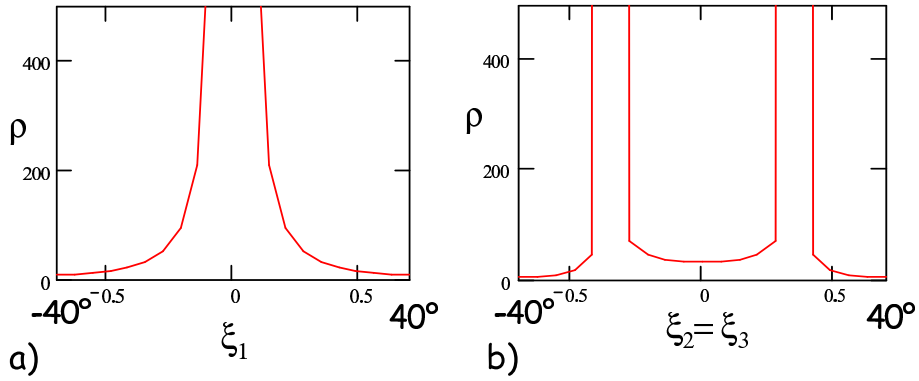


FIG. 7.20 – a) : Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de ξ_1 pour $\xi_2 = \xi_3 = 0^\circ$. b) : Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de $\xi_2 = \xi_3$ pour $\xi_1 = 20^\circ$.

La figure 7.20-b présente l'évolution de ρ avec $\xi_2 = \xi_3$ pour $\xi_1 = 20^\circ$. L'anisotropie tend à nouveau vers l'infini pour $\xi_2 = \xi_3 = 20^\circ$ comme l'axe C_3 est retrouvé. On observe également que l'anisotropie diverge pour $\xi_2 = \xi_3 = -20^\circ$ même si elle ne tend pas réellement vers l'infini. $\xi_2 = \xi_3 = 0^\circ$ correspond à un minimum local d'anisotropie car, dans ce cas, la symétrie d'ordre 3 est peu respectée. Pour $\xi_2 = \xi_3 = 5^\circ$, valeurs moyennes en cristallographie, ρ est proche de 24. Nous avons supposé que les torsions sont toutes de même signe car nous n'avons jamais observé le contraire sur la douzaine de structures cristallographiques analysées. Nous allons à présent conserver ces valeurs des ξ_i et étudier l'influence des autres paramètres géométriques.

Intéressons-nous maintenant à la conformation des doubles liaisons $C=C$ et $N=N$. Ces différentes conformations pour le ligand correspondent à une diminution des angles σ_i . Nous avons tracé sur la figure 7.21, l'évolution de l'anisotropie moléculaire en fonction des angles σ_1 et σ_2 en conservant $\sigma_3 = 60^\circ$.

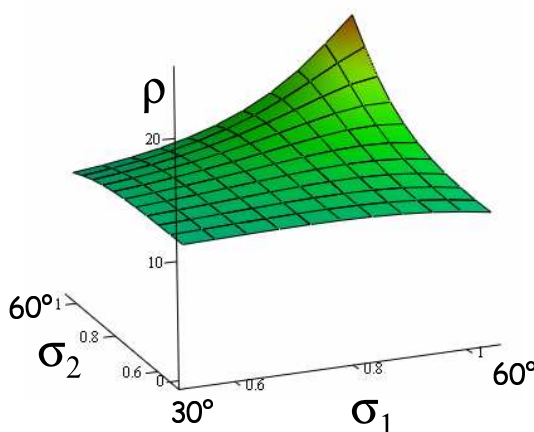


FIG. 7.21 – Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de σ_1 et σ_2 avec $\sigma_3 = 60^\circ$ (pour $\xi_1 = 20^\circ$ et $\xi_2 = \xi_3 = 5^\circ$).

Le minimum d'anisotropie, légèrement inférieur à 10, correspond à $\sigma_1 = 30^\circ$ et $\sigma_2 = 60^\circ$ ou inversement, c'est à dire pour la structure la moins symétrique possible. Toutefois à la différence des molécules D_{3h} (voir figure 7.12) où les transferts de charge étaient séparés de 120° , l'angle séparant les deux bras du ligand bipyridyle fait au plus 60° . Par conséquent une diminution supérieure à 10° de cet angle en changeant les conformations *trans* est nettement moins probable que dans le cas de l'octupole D_{3h} pour des raisons d'encombrement stérique.

De plus dans le cas du complexe C_{2v} l'anisotropie expérimentale a été obtenue en conservant l'angle de 60° entre les transferts de charge. Par conséquent nous allons étudier la dernière déformation considérée (perte de l'axe C_3 par la position relative des trois ligands) avec $\sigma_1 = \sigma_3 = 60^\circ$ et $\sigma_2 = 50^\circ$.

Nous traçons ainsi les évolutions de l'anisotropie moléculaire ρ en fonction de (ϵ_1, ϵ_2) et $(\varsigma_1, \varsigma_2)$ sur les figures 7.22-a et 7.22-b. Ces angles sont représentatifs des positions relatives des trois ligands.

Toutefois, les anisotropies obtenues en faisant varier ϵ_i et ς_i sont peu sensibles aux valeurs des angles σ_i séparant les bras d'un même ligand ou à celles des angles de torsion ξ_i . En effet, nous traçons sur la figure 7.23, les variations de ρ avec (ϵ_1, ϵ_2) et $(\varsigma_1, \varsigma_2)$ en supposant pour tout i que $\sigma_i = 60^\circ$ et $\xi_i = 0^\circ$.

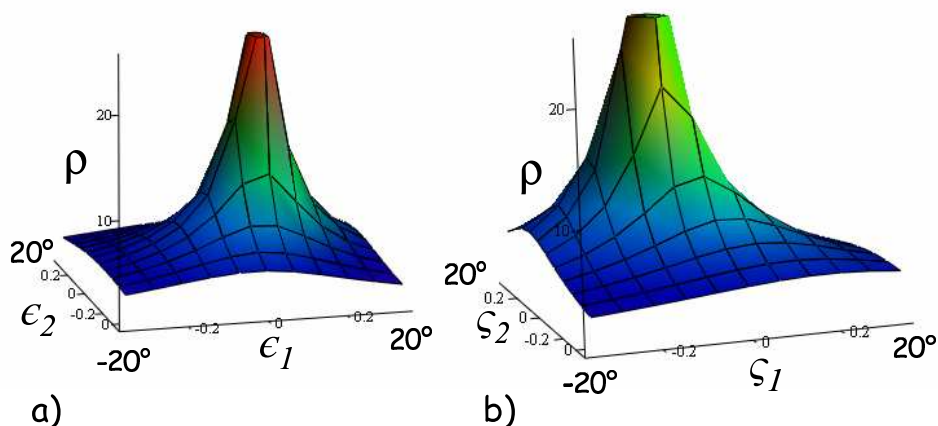


FIG. 7.22 – a) : Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de (ϵ_1, ϵ_2) (a) et (ζ_1, ζ_2) (b) avec $\sigma_1 = \sigma_3 = 60^\circ$, $\sigma_2 = 50^\circ$, $\xi_1 = 20^\circ$ et $\xi_2 = \xi_3 = 5^\circ$.

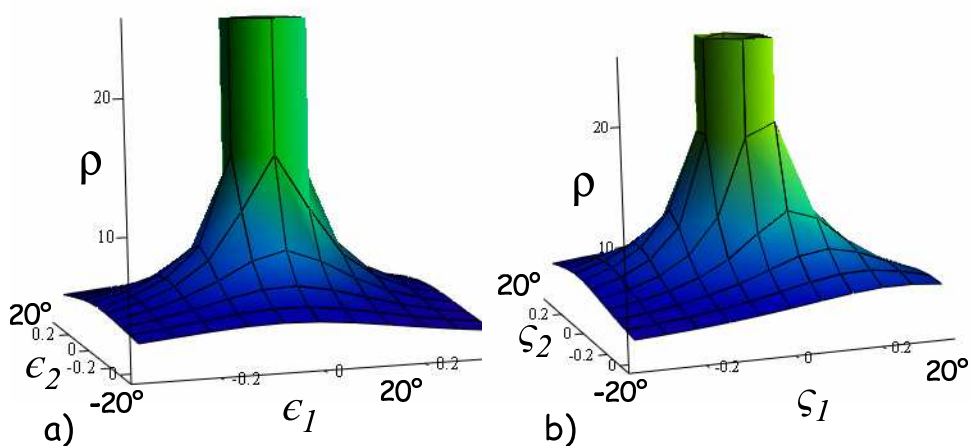


FIG. 7.23 – a) : Évolution de l'anisotropie ρ en fonction de (ϵ_1, ϵ_2) (a) et (ζ_1, ζ_2) (b) avec $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 60^\circ$ et $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 0^\circ$.

Ainsi pour (ϵ_1, ϵ_2) et (ζ_1, ζ_2) compris dans $[10^\circ, 15^\circ]$ et/ou $[-15^\circ, -10^\circ]$, l'anisotropie moléculaire varie entre 1,4 et 2,4 quelles que soient les valeurs de ξ_i et pour σ_i compris entre 50° et 60° . Pour des angles supérieurs à 20° , l'anisotropie chute aux alentours de 1.

Il n'est donc pas possible d'expliquer l'anisotropie moléculaire de $1,9 \pm 0,5$ mesurée sur le complexe $\text{Zn}(\text{DBAPAS})_3$ en ne prenant en compte que les torsions des bipyridines ou l'angle entre les transferts de charge d'un même ligand. Il faut faire intervenir des déformations des positions relatives des trois ligands par rapport à l'axe C_3 et au

plan perpendiculaire à cet axe pour expliquer l'anisotropie estimée par orientation tout-optique. Ces déformations sont toutefois de faible amplitude avec des angles de l'ordre d'une douzaine de degré. De plus le noyau de zinc(II) possédant une couche d'électrons d pleine, l'existence de déformations par rapport au cas idéal n'est pas à exclure. En effet si pour un noyau métallique possédant une couche incomplète certaines symétries de champ cristallin s'avèrent plus probables pour stabiliser l'état fondamental du complexe, dans le cas d'un noyau possédant une couche complète, l'influence de la symétrie du champ cristallin sur la stabilité totale est d'un ordre de grandeur inférieur. Dans le cas de complexes trisbipyridyles de zinc (II), ceci s'exprime en particulier par une labilité supérieure des ligands bidentates.

7.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'orientation de molécules organométalliques multipolaires par orientation tout-optique non-centrosymétrique. Même si leur orientation dans une matrice de température de transition vitreuse élevée n'est pas aussi efficace que pour la molécule de DR1, leur non-linéarité importante permet d'obtenir un coefficient électro-optique par chromophore équivalent (voir supérieur) au DR1.

De plus un polymère comportant une de ces molécules greffées à une matrice de méthyl-métacrylate a démontré des propriétés d'orientation intéressantes avec une non-linéarité plus élevée que pour un film dopé par cette même molécule et une stabilité supérieure de l'ordre induit.

L'analyse de la réponse en polarisation de l'intensité de SHG après orientation a permis de mettre en évidence l'aspect non-octupolaire du complexe de symétrie *a priori* D_3 . Les anisotropies moléculaires quadratiques ρ estimées sont similaires à celles évaluées pour des molécules planes de symétrie D_{3h} .

Les complexes organométalliques étant difficilement analysables par des calculs numériques, nous avons développé un modèle analytique permettant d'analyser les propriétés optiques des complexes composés de ligands bidentates fonctionnalisés de symétries variées. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux propriétés non-linéaires quadratiques mais ce modèle peut être aisément étendu au cas des susceptibilités linéaires ou cubiques de complexes C_{2v} , D_{2d} et D_3 . Il permet de plus d'obtenir une représentation simple de molécules complexes conformes à la théorie des groupes. Le cas du complexe D_3 montre d'ailleurs qu'un modèle à 5 niveaux peut représenter une hélice chirale d'ordre 3 (voir Annexe F).

L'analyse de l'anisotropie moléculaire en déformant la symétrie des chromophores nous a permis de visualiser quels facteurs géométriques expliquent la perte du caractère octupolaire. Ainsi, que ce soit pour une molécule D_{3h} ou pour le complexe D_3 , l'apparition d'une composante $\beta^{J=1}$ importante découle de la perte des angles de $2\pi/3$ entre les groupes à transfert de charge.

Dans le cas de la molécule D_{3h} , les variations d'angles sont dues aux différentes conformations des liaisons $C=C$ et $N=N$ même si pour rendre compte des anisotropies mesurées par R. Piron [53] avec le modèle utilisé ici, il a fallu faire intervenir des formes *cis* de la double liaison $N=N$. Ces géométries moléculaires ne sont donc pas à priori optimisées pour l'ingénierie des octupôles orientables optiquement puisque la présence de groupements photoisomérisables tend à détruire l'axe de symétrie C_3 .

Dans le cas de la molécule D_3 , les déformations dues aux conformations des doubles liaisons des ligands bipyridyles n'influencent pas l'anisotropie moléculaire de façon importante. Il en est de même pour les torsions des ligands qui sont observées par cristallographie. La géométrie de la complexation semble à elle seule expliquer les anisotropies mesurées. Il serait intéressant d'étudier l'anisotropie de complexes pour lesquels la symétrie D_3 est fortement stabilisante comme celles des complexes de $Ru(II) d^6$ pour lesquels les ligands bipyridyles ne sont pas labiles et qui présentent donc une chiralité stable. Les modèles analytiques développés ici laissent présager une anisotropie ρ plus élevée pour ces complexes.

Cette étude permet donc de mettre en évidence quels paramètres géométriques sont à contrôler pour maximiser la composante octupolaire de molécules. En effet les efforts de l'ingénierie des octupôles pour l'ONL quadratique se sont jusqu'à présent limités à une optimisation de β et non à une optimisation de $\beta^{J=3}$.

Pour qu'une telle ingénierie de la composante $\beta^{J=3}$ puisse voir le jour, il faut développer des expériences de caractérisation adaptées. L'expérience d'orientation tout-optique n'est utilisable que pour des molécules photoisomérisables et fonctionne nécessairement à résonance. L'utilisation d'une expérience de DHL polarisée et accordable associée aux modèles analytiques développés ici permettrait probablement de mettre en évidence quels sont les paramètres géométriques et électroniques primordiaux pour l'optimisation d'une non-linéarité parfaitement octupolaire. Comme l'ont montré S. F. Hubbard *et al* [54], l'accordabilité de cette expérience permet d'étudier l'influence des composantes pseudo-vectorielles de β . Il serait alors possible d'étudier sur le complexe D_3 l'influence de la tridimensionnalité de la molécule.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce manuscrit, nous avons mis en évidence et exploité la flexibilité du processus d'orientation tout-optique pour induire dans des matrices polymères une distribution orientationnelle complexe $f(\Omega)$ de molécules photoisomérisables. La décomposition sphérique de l'interaction molécules-champs permet de souligner les paramètres de contrôle de l'amplitude mais surtout de la symétrie des paramètres d'ordre obtenus après orientation : symétrie de la molécule, intensité, polarisation mais aussi phase relative des champs incidents. Nous avons ainsi introduit trois paramètres d'amplitude de l'excitation croisée, p_1 , p_2 et p_3 , pour séparer l'influence des normes et des anisotropies des tenseurs moléculaires et champs. L'utilisation d'une représentation sphérique irréductible permet également de comprendre quelles composantes $f_{m'm}^J$ de la distribution interviennent dans les différents processus optiques permettant de sonder l'ordre induit.

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons généralisé ce traitement sphérique à une excitation d'ordre n quelconque pour la lecture et l'écriture de $f(\Omega)$. Cette généralisation nous a en particulier permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une excitation croisée à un et n photons avec des polarisations contra-circulaires pour induire des distributions possédant un axe de symétrie d'ordre $n + 1$ parallèle à l'axe $\mathbf{Z}$ de propagation de la lumière. Le cas $n = 2$, déjà traité dans la littérature, a été complété par l'analyse du cas $n = 3$ dont le traitement expérimental est en cours.

Les paramètres d'optimisation de l'ordre induit, déjà discutés dans la littérature [29, 27], avaient été essentiellement utilisés pour étudier la partie non-centrosymétrique de la fonction de distribution moléculaire au travers de la réponse en polarisation du second harmonique généré par le matériau orienté.

Nous avons démontré dans la seconde partie de cette thèse l'intérêt d'étudier simultanément les paramètres d'ordre pairs et impairs de $f(\Omega)$. Cette étude a été effectuée en utilisant une molécule non-linéaire, photoisomérisable et luminescente, le DCM, pour étudier les différences de comportement des processus incohérents (fluorescence à deux

photons) et cohérents (génération de troisième harmonique) permettant de lire la partie centrosymétrique de $f(\Omega)$. Nous avons de plus souligné les limites d'une description asymptotique de $f(\Omega)$ par l'étude du compromis photo-orientation/blanchiment photo-induit.

L'utilisation de la fluorescence à deux photons pour analyser l'ordre induit a été l'occasion de discuter de l'influence des processus de transfert résonnant d'excitation (FRET) sur les processus gouvernant l'orientation de molécules photoisomérisables en matrice polymère. Le chapitre 4 est ainsi une démonstration de l'influence de la concentration en chromophores sur $f(\Omega)$. Ce travail effectué avec une molécule possédant une double liaison $C=C$ n'est pas généralisable aux dérivés de l'azobenzène. Il serait intéressant d'étudier l'influence du FRET sur l'orientation de ces composés régulièrement utilisés pour l'holographie optique. Toutefois cette étude montre que la symétrie des paramètres d'ordre impairs n'est pas dépendante du FRET. Par conséquent le concept de caractérisation cohérente de la symétrie moléculaire par orientation tout-optique n'est pas remis en cause.

Devant les limites de la description stationnaire de l'ordre induit, nous avons introduit une modélisation dynamique de $f(\Omega)$ en simplifiant des analyses théoriques préalablement publiées [78, 110]. La motivation de cette simplification provient du souci d'ajuster des données expérimentales par ce modèle dynamique. Nous avons ainsi pu démontrer l'importance relative du blanchiment photo-induit qui ne peut à lui seul expliquer les courbes expérimentales mesurées. De plus la relation théorique entre les paramètres p_1 , p_2 et p_3 a pu être qualitativement vérifiée.

La dernière partie de ce travail s'est intéressée à des applications potentielles de l'orientation tout-optique pour le stockage d'information non-linéaire et l'analyse de molécules multipolaires.

Nous avons ainsi démontré qu'il est possible d'inscrire des non-linéarités quadratiques $\chi^{(2)}$ à l'échelle de 2 microns dans le plan de couches minces polymères. Nous avons également mis au point une expérience de lecture en parallèle de l'ordre induit en utilisant une caméra CCD refroidie thermoélectriquement. Ces résultats préliminaires sont prometteurs pour la mise au point d'une expérience d'écriture en parallèle d'information $\chi^{(2)}$ par contrôle des polarisations et de la phase relative des champs incidents à ω et 2ω . En effet l'information inscrite par cette technique d'holographie non-linéaire n'est pas lisible par une technique optique paire et dépend de la polarisation du champ de lecture. Nous avons ainsi décrit le principe d'une superposition de mots composés de trois bits numériques codés en polarisation.

La diversité en symétrie des tenseurs $\chi^{(2)}$ induits peut être enrichie en utilisant des molécules multipolaires. En particulier l'ingénierie moléculaire s'est fortement intéressée aux molécules octupolaires non-centrosymétriques présentant des symétries d'ordre 3. Le caractère octupolaire signifie que l'hyperpolarisabilité quadratique ne présente qu'une composante $\beta^{J=3}$ et que par conséquent l'anisotropie moléculaire, $\rho = \|\beta^3\|/\|\beta^1\|$, tend vers l'infini.

Nous avons ainsi étudié dans le chapitre 7 un octupôle organométallique spécifiquement synthétisé pour l'orientation tout-optique. Le greffage de cet octupôle à une matrice de PMMA a permis d'optimiser la non-linéarité quadratique induite et de réduire la relaxation de l'ordre induit due à la diffusion brownienne.

L'étude de l'anisotropie moléculaire au travers de la réponse en polarisation de l'intensité SHG induite permet de démontrer l'aspect multipolaire de l'octupôle considéré. Cette anisotropie a été comparée à un modèle analytique adapté pour l'étude des complexes possédant des ligands bidentates. Cette comparaison a permis de mettre en exergue les paramètres géométriques gouvernant le caractère octupolaire de ce type de molécules. Nous avons discuté l'importance d'une ingénierie systématique de la composante $\beta^{J=3}$ comparativement à l'optimisation de la non-linéarité quadratique de molécules à priori octupolaires.

Les perspectives ouvertes par cette étude sont multiples. L'aspect multiphotonique de l'orientation tout-optique permet d'imaginer une résolution tridimensionnelle de l'étape d'écriture. En utilisant un montage de microscopie optimisé, il est donc envisageable d'inscrire des informations non-linéaires dans les trois dimensions de l'espace avec des résolutions proches de la limite de diffraction.

Ce travail a également été l'occasion de démontrer la capacité de certaines molécules luminescentes à s'orienter de manière non-centrosymétrique. Ce résultat ouvre la voie à l'étude de matériaux multifonctionnels combinant des propriétés de non-linéarité optique et d'émission laser, contrôlées en polarisation, dans l'optique de concevoir des sources cohérentes organiques auto-doublées.

Une dernière perspective de ce travail actuellement à l'étude au laboratoire est la possibilité de manipuler optiquement une molécule photoisomérisable unique en suivant son orientation et sa position par émission de fluorescence. Un chromophore photoisomérisable possède effectivement la propriété de s'orienter et de se déplacer vers les minima de potentiel de l'interaction molécules-champs. Il est donc possible d'imaginer une excitation résonnante modulée spatialement servant de pince optique pour déplacer un objet sub-nanométrique comme une molécule de DCM.

Annexes

Annexes

Annexe A

Modèle semi-classique d'une molécule soumise à une excitation monochromatique

La finalité de cette annexe est de présenter le modèle semi-classique permettant de donner les formes tensorielles des polarisations moléculaires induites par une excitation monochromatique $\mathbf{E}^\omega$ introduit au paragraphe 1.1.1. La molécule mise en oeuvre est décrite par sa matrice densité ρ et le champ est traité classiquement [30]. L'intérêt d'utiliser la matrice densité comparativement à une fonction d'onde est en premier lieu de pouvoir prendre en compte le milieu environnant sans avoir à l'introduire dans le système quantique considéré. Pour évaluer l'émission spontanée de photons depuis un niveau métastable, le modèle employé doit prendre en compte l'évolution de la molécule après l'interaction matière-rayonnement par couplage non-radiatif avec le bain thermique environnant. Comme expliqué dans la référence [31], ce couplage est introduit phénoménologiquement dans l'équation de Liouville-Von Neuman par le coefficient γ . Le formalisme de la matrice densité permet ainsi de n'envisager qu'une partie (la molécule) du système quantique complet (molécule+environnement). De plus la molécule est décrite dans un mélange statistique d'états ou "état mixte" et non dans un état "pur" (parfaitement défini) comme c'est le cas avec une fonction d'onde. Par contre dans le cas plus simple du calcul d'une probabilité d'absorption où les interactions vibrationnelles sont négligées, le formalisme de la fonction d'onde permet une simplification du calcul, utile pour l'étude de processus non-linéaires d'ordres élevés (voir Annexe B).

A.1 Calcul perturbatif

Le système d'équations (1.9) permettant de mettre en œuvre le calcul perturbatif est rappelé ici :

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{nm}^{(0)}(t) &= -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)}(t) - \gamma_{nm}(\rho_{nm}^{(0)}(t) - \rho_{nm}^{eq}) \\ \dot{\rho}_{nm}^{(j)}(t) &= -i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(j)}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} (\mu_{n\nu}\rho_{\nu m}^{(j-1)}(t) - \mu_{\nu m}\rho_{n\nu}^{(j-1)}(t)) \cdot (\mathbf{E}^{\omega} + \mathbf{E}^{\omega*}) - \gamma_{nm}\rho_{nm}^{(j)}(t)\end{aligned}$$

Les notations sont les même qu'au paragraphe 1.1.1 et font référence à la figure A.1.

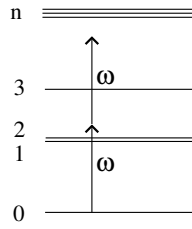


FIG. A.1 – Molécule quelconque où seuls les niveaux électroniques sont représentés.

Calcul à l'ordre 0

La solution stationnaire de l'équation de Liouville à l'ordre 0 donne :

$$\rho_{nm}^{(0)}(t) = \rho_{nm}^{eq} \quad (\text{A.1})$$

De plus, à l'équilibre thermique, la chaleur (processus incohérent) est supposée ne pas être à l'origine d'une cohérence entre deux niveaux électroniques, soit :

$$\rho_{nm}^{eq} = 0 \quad \text{pour } n \neq m \quad (\text{A.2})$$

Calcul à l'ordre 1

Les hypothèses effectuées à l'ordre 0 entraînent l'annulation des populations à l'ordre 1 ($\rho_{nn}^{(1)} = 0$ pour tout n), ce qui vérifie bien les limites de la théorie de perturbation à une excitation de faible intensité, loin de la saturation de la transition. En ce qui concerne les cohérences, le terme stationnaire oscillant à ω vaut :

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = \frac{\rho_{nm}^{eq} - \rho_{nn}^{eq}}{\hbar} \left[\frac{(\mu_{nm} \cdot \mathbf{E}^{\omega})e^{-i\omega t}}{(\omega_{nm} - \omega) - i\gamma_{nm}} + \frac{(\mu_{nm} \cdot \mathbf{E}^{\omega*})e^{i\omega t}}{(\omega_{nm} + \omega) - i\gamma_{nm}} \right] \quad (\text{A.3})$$

En négligeant le terme non-résonnant en ω , ce terme de cohérence est à l'origine d'une partie du dipôle oscillant à ω . D'autre termes oscillant à la même fréquence

vont apparaître à des ordres plus élevés du calcul perturbatif. Toutefois, ceux-ci étant proportionnels à des ordres plus élevés du champ, ils peuvent être négligés et le dipôle rayonnant à ω devient :

$$\mathbf{p}^\omega e^{-i\omega t} = Tr(\rho \mathbf{p}) = \sum_{n,m} \mu_{mn} \rho_{nm}^{(1)}(t) = \alpha(-\omega, \omega) \mathbf{E}^\omega \quad (\text{A.4})$$

Le tenseur de polarisabilité linéaire vaut donc :

$$\alpha(-\omega, \omega) = \sum_{n,m} \frac{\rho_{mm}^{eq} - \rho_{nn}^{eq}}{\hbar} \frac{\mu_{mn} \otimes \mu_{nm}}{(\omega_{nm} - \omega) - i\gamma_{nm}} \quad (\text{A.5})$$

$\otimes$ représente le produit tensoriel avec $(\mu \otimes \mu)_{ij} = \mu_i \mu_j$. En supposant que les molécules sont dans leur état fondamental à l'équilibre thermique ($\rho_{00}^{eq} = 1$), cette expression permet d'obtenir les composantes cartésiennes de ce tenseur données en équation (1.10).

Calcul à l'ordre 2

Le calcul à l'ordre 2 appliqué aux termes de cohérence permet d'évaluer la polarisation induite oscillant à 2ω . Appliqué aux populations ρ_{nn} , il permet de calculer la probabilité d'absorption à un photon avec :

$$\dot{\rho}_{nn}^{(2)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} (\mu_{n\nu} \rho_{\nu m}^{(1)}(t) - \mu_{\nu m} \rho_{nn}^{(1)}(t)) \cdot (\mathbf{E}^\omega + \mathbf{E}^{\omega*}) - \gamma_{nn} \rho_{nn}^{(2)}(t) \quad (\text{A.6})$$

Il est à nouveau supposé que la molécule est dans son état fondamental à l'équilibre thermique. Pour le calcul de la probabilité d'absorption, seuls les termes indépendants du temps de la différence $\rho_{nn}^{(2)} - \rho_{00}^{(2)}$ sont à prendre en compte. C'est à dire que pour une interaction avec $\mathbf{E}^\omega$ au premier ordre, le système interagit avec $\mathbf{E}^{\omega*}$ au deuxième ordre. En utilisant l'équation (A.3) :

$$P_{abs}^{1ph} = \rho_{nn}^{(2)} - \rho_{00}^{(2)} = \sum_n \frac{1}{\hbar^2} \frac{\gamma_{00} + \gamma_{nn}}{2\gamma_{n0}} \frac{(\mu_{n0} \cdot \mathbf{E}^\omega)(\mu_{0n} \cdot \mathbf{E}^{\omega*})}{(\omega_{n0} - \omega)^2 + \gamma_{n0}^2} 2\gamma_{n0} \quad (\text{A.7})$$

Les taux de décroissance des termes de cohérences et des populations ne sont pas indépendants puisque [30] : $\gamma_{n0} = 1/2(\gamma_{00} + \gamma_{nn}) + \gamma_{n0}^{coll}$ où γ_{n0}^{coll} est un terme de déphasage associé à une dissipation d'énergie absorbée aux cours de collisions de la molécule avec son environnement qui est négligé ici. En adaptant l'équation (A.5) au cas où le système est supposé être dans son état fondamental à l'équilibre :

$$P_{abs}^{1ph} = Im(\alpha(-\omega, \omega)) \bullet (\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*}), \quad (\text{A.8})$$

où $Im\alpha(-\omega, \omega)$ est la partie imaginaire de la susceptibilité linéaire à ω de la molécule donnée par l'équation (1.10).

En ce qui concerne les termes de cohérence, nous nous intéressons aux termes résonnants oscillant à 2ω pour évaluer les susceptibilités correspondant à la génération de second harmonique et à l'absorption de 2 photons :

$$\rho_{nm}^{(2)}(t) = \sum_{\nu} \frac{[\mu_{n\nu} \cdot \mathbf{E}^{\omega}][\mu_{\nu m} \cdot \mathbf{E}^{\omega}]}{\hbar^2} \left\{ \frac{\rho_{mm}^{eq} - \rho_{\nu\nu}^{eq}}{[(\omega_{nm} - 2\omega) - i\gamma_{nm}][(\omega_{\nu m} - \omega) - i\gamma_{\nu m}]} - \frac{\rho_{\nu\nu}^{eq} - \rho_{nn}^{eq}}{[(\omega_{nm} - 2\omega) - i\gamma_{nm}][(\omega_{n\nu} - \omega) - i\gamma_{n\nu}]} \right\} e^{-2i\omega t} \quad (\text{A.9})$$

Comme pour le calcul à l'ordre 1, le dipôle oscillant à 2ω est supposé ne comporter que les termes d'ordre minimum vis-à-vis du champ incident et en supposant $\rho_{00}^{eq} = 1$ est obtenue l'équation (1.11) donnant les composantes cartésiennes de la polarisabilité quadratique. Un calcul similaire à l'ordre 3 va fournir les équations (1.12) et (1.13). L'évaluation de la probabilité d'absorption de 2 photons nécessite le passage à l'ordre 4 de la perturbation avec un résultat similaire à l'équation (A.8) avec :

$$P_{abs}^{2ph} = Im(\gamma(-\omega, \omega, \omega, -\omega)) \bullet (\mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega} \otimes \mathbf{E}^{\omega} \otimes \mathbf{E}^{\omega*}) \quad (\text{A.10})$$

A.2 Introduction d'un état fluorescent

Comme indiqué sur la figure A.2, un niveau fluorescent métastable est rajouté au système état fondamental-états excités. Les chemins de desexcitation non-radiative des états excités instables sont multiples. Le système est susceptible de relaxer dans l'état fondamental sans émission de photons en passant par des états de symétrie diverses. Si un état a une très longue durée de vie, le système est en général dit photochrome, c'est à dire qu'il peut transiter entre deux états possédant des spectres d'absorption dissemblables par une excitation optique. Cette propriété est longuement discutée dans le chapitre 2. Si un état $|F\rangle$ atteint par transitions vibrationnelles est métastable et a une structure nucléaire compatible avec un état électronique plus stable (c'est à dire une structure nucléaire équivalente à un état vibrationnellement excité de l'état d'arrivée), il est susceptible de relaxer radiativement dans cet état qui sera supposé être $|0\rangle$ (voir figure A.2). Les expressions des termes de cohérence et de population de la matrice densité établies dans le paragraphe précédent étaient stationnaires ce qui est contradictoire avec la relaxation des états excités vers des états métastables. Elles ne sont valables que pendant la durée de vie δt de l'état optiquement excité et devraient être multipliées par une exponentielle réelle décroissante

en $1/\delta t$. Toutefois les équations (A.5) à (A.10) permettent de connaître la symétrie et l'efficacité des processus non-linéaires envisagés.

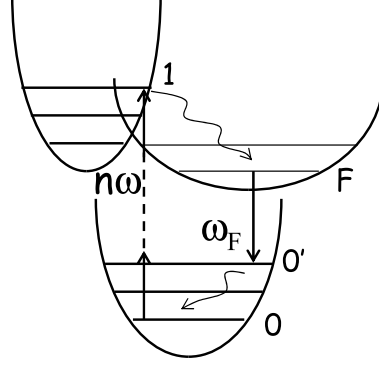


FIG. A.2 – Système à trois niveaux électroniques subissant une excitation à n photons et émettant un photon à ω_F .

Equation phénoménologique de l'évolution de ρ_{F0}

Le modèle développé ici ne prend en compte le bain thermique environnant que dans les coefficients de déphasage γ introduit au paragraphe précédent. Il ne permet pas de suivre l'évolution du terme de cohérence induit par l'excitation ρ_{01} jusqu'au terme de cohérence à l'origine de l'émission ρ_{F0} . C'est pourquoi une équation phénoménologique de l'évolution de ρ_{F0} est introduite :

$$\dot{\rho}_{F0}(t) = -i\omega_{F0}\rho_{F0}(t) - \gamma_{F0}\rho_{F0}(t) + \sum_{\nu} C_{\nu}\rho_{\nu0}(t)e^{i\Psi_{\nu}(t)}, \quad (\text{A.11})$$

où les états $|\nu\rangle$ sont des états excités relaxant vibrationnellement en $|F\rangle$. $C_{\nu}/\gamma_{\nu0}$ représente donc le rendement du couplage entre l'état optiquement excité et l'état fluorescent. La perte d'énergie au cours de la desexcitation non-radiative implique que les oscillations de ρ_{F0} se font à une fréquence ω_F inférieure à la fréquence de l'excitation. De plus la durée de vie de l'état luminescent entraîne l'apparition d'un déphasage temporel aléatoire $\Psi_{\nu}(t)$. Le fait de considérer $|0\rangle$ comme l'état final du processus et non un de ses états vibrationnels excités revient à négliger l'émission Raman peu probable dans les systèmes considérés expérimentalement [31].

Évaluation des polarisations induites déphasées

Dans le cas d'une excitation résonnante à un photon, $\rho_{\nu0}$ est donné par l'équation (A.3) tandis que pour une interaction à deux photons, elle est donnée par l'équation

(A.9). Par conséquent le modèle que nous avons envisagé nous permet d'évaluer la cohérence entre les états $|F\rangle$ et $|0\rangle$ pendant la durée de vie de l'état fluorescent avec :

$$\rho_{F0}^{1ph}(t, \omega_F) = \sum_{\nu} \frac{iC_{\nu}^{1ph} e^{i\Psi_{\nu}(t)} (\rho_{00}^{eq} - \rho_{\nu\nu}^{eq})}{\hbar} \frac{(\mu_{\nu 0} \cdot \mathbf{E}) e^{-i\omega_F t}}{[(\omega_{F0} - \omega_F) - i\gamma_{F0}][(\omega_{\nu 0} - \omega) - i\gamma_{\nu 0}]} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \rho_{F0}^{2ph}(t, \omega_F) = \sum_{\nu, l} \frac{iC_{\nu}^{1ph} e^{i\Psi_{\nu}(t)}}{(\omega_{F0} - \omega_F) - i\gamma_{F0}} \frac{[\mu_{\nu l} \cdot \mathbf{E}][\mu_{l0} \cdot \mathbf{E}]}{\hbar^2} \\ \left\{ \frac{\rho_{00}^{eq} - \rho_{\nu\nu}^{eq}}{[(\omega_{\nu 0} - 2\omega) - i\gamma_{\nu 0}][(\omega_{l0} - \omega) - i\gamma_{l0}]} \right. \\ \left. - \frac{\rho_{\nu\nu}^{eq} - \rho_{ll}^{eq}}{[(\omega_{\nu 0} - 2\omega) - i\gamma_{\nu 0}][(\omega_{\nu l} - \omega) - i\gamma_{\nu l}]} \right\} e^{-i\omega_F t} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

L'évaluation de la polarisation induite à l'origine de la fluorescence est donnée par la fraction oscillant à ω_F et résonnante vis-à-vis de l'excitation de la trace de la matrice $\rho\mathbf{p}$. En considérant que la molécule est dans l'état $|0\rangle$ à l'équilibre thermique, les équations (A.12) et (A.14) permettent l'obtention des composantes cartésiennes des polarisations déphasées induites à un et deux photons données dans l'équation (1.14).

A.3 Cas d'une molécule centrosymétrique

Ce paragraphe a pour but de comparer les comportements de deux processus optiques, la génération de second harmonique et la fluorescence induite à deux photons que nous étudierons expérimentalement à plusieurs reprises au cours de ce travail. Les équations (A.9) et (A.14) présentant les termes de cohérences oscillant à 2ω et à ω_F sont similaires et pourtant les comportements de ces processus sont très différents. En particulier, une molécule centrosymétrique ne présente pas de génération de second harmonique (ou de fluorescence de résonnance par ailleurs) mais peut posséder une section efficace de fluorescence à deux photons importante [158, 41].

Règles de sélection des transitions optiques permises

Par rapport au paragraphe précédent, il faut prendre en compte l'antisymétrie de l'opérateur $\hat{\mu}$ par rapport à l'inversion I . L'état fondamental $|0\rangle$ est pair par rapport à I de par la centrosymétrie du système. Soit $|a\rangle$ et $|s\rangle$ les états du système respectivement antisymétriques et symétriques par rapport à I :

$$\begin{aligned} \mu_{ss} &= \mu_{aa} = 0 \quad \forall(s, a) \\ \mu_{ss'} &= \mu_{aa'} = 0 \quad \forall(s, s', a, a') \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Cette expression vérifie qu'une molécule centrosymétrique ne peut posséder de dipôle permanent. Les seuls termes à considérer sont donc en μ_{sa} . L'absorption d'un photon ne peut donc avoir lieu qu'entre deux états de symétries distinctes par rapport à I . Ceci est présenté dans la figure A.3 où l'absorption d'un photon 2ω se fait entre l'état S_0 (état fondamental symétrique) et l'état excité antisymétrique A_1 .

Annulation du tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique

L'association des équations (A.14) et (A.9) permet d'évaluer les termes de cohérence à l'ordre 2 :

$$\rho_{as}^{(2)}(t) = \sum_{\nu} \frac{[\mu_{a\nu} \cdot \mathbf{E}][\mu_{\nu s} \cdot \mathbf{E}]}{\hbar^2} \left\{ \frac{\rho_{ss}^{eq} - \rho_{\nu\nu}^{eq}}{[(\omega_{as} - 2\omega) - i\gamma_{as}][(\omega_{\nu s} - \omega) - i\gamma_{\nu s}]} - \frac{\rho_{\nu\nu}^{eq} - \rho_{aa}^{eq}}{[(\omega_{as} - 2\omega) - i\gamma_{as}][(\omega_{a\nu} - \omega) - i\gamma_{a\nu}]} \right\} e^{-2i\omega t} = 0, \quad (\text{A.15})$$

car si $|\nu\rangle = |s\rangle$ alors $\mu_{s\nu} = 0$ et si $|\nu\rangle = |a\rangle$ alors $\mu_{a\nu} = 0$. La cohérence entre deux états symétriques est donnée par :

$$\rho_{ss'}^{(2)}(t) = \sum_a \frac{[\mu_{sa} \cdot \mathbf{E}][\mu_{as'} \cdot \mathbf{E}]}{\hbar^2} \left\{ \frac{\rho_{s's'}^{eq} - \rho_{aa}^{eq}}{[(\omega_{ss'} - 2\omega) - i\gamma_{ss'}][(\omega_{as'} - \omega) - i\gamma_{as'}]} - \frac{\rho_{aa}^{eq} - \rho_{ss}^{eq}}{[(\omega_{ss'} - 2\omega) - i\gamma_{ss'}][(\omega_{sa} - \omega) - i\gamma_{sa}]} \right\} e^{-2i\omega t} \neq 0 \quad (\text{A.16})$$

Et de même pour des états antisymétriques. L'absorption simultanée de deux photons $\hbar\omega$ est donc possible entre deux états symétriques par l'intermédiaire d'un état antisymétrique ou inversement (transition entre S_0 et S_1 sur la figure A.3). Comme à l'ordre 1, les termes de cohérences non-nuls relient des états de symétrie distincte ($\rho_{as}^{(1)} \neq 0$), une absorption d'un photon et de deux photons ne permettent pas d'atteindre des états excités identiques (A_1 et S_1 respectivement).

La polarisation induite à 2ω est donc égale à $\sum_{s,s',a,a'} [\mu_{s's} \rho_{ss'}^{(2)}(t) + \mu_{a'a} \rho_{aa'}^{(2)}(t)]$. Or comme $\mu_{s's} = \mu_{aa'} = 0$, cette polarisation et la susceptibilité moléculaire associée sont donc nulles : la génération de seconde harmonique cohérente ou incohérente est interdite de symétrie. Cette propriété est directement prévisible à partir des règles de symétrie des tenseurs d'ordre impair comme les susceptibilités quadratiques micro- et macroscopiques β et $\chi^{(2)}$.

Les transitions permises à un et à deux photons pour une molécule centrosymétrique sont de plus un cas particulier des règles de transition étudiées en spectroscopie moléculaire à l'aide de la théorie des groupes. En étudiant la symétrie d'une excitation

multiphotonique par rapport aux transformations laissant la molécule invariante, il est possible de prédire quels processus nonlinéaires sont permis et donc potentiellement observables.

Émission de fluorescence à deux photons

Les termes de cohérences à l'ordre 2 associés à la transition entre deux états symétriques ou anti-symétriques sont non-nuls. Comme $|0\rangle$ est symétrique, ρ_{F0}^{2ph} est donc obtenu à partir des termes $\rho_{s0}^{(2)}$ non nuls où $|s\rangle$ est un état résonnant couplé à $|F\rangle$. Le dipôle oscillant à ω_F valant $\mu_{F0}\rho_{0F}^{2ph}(t) + \mu_{0F}\rho_{F0}^{2ph}(t)$, il est non-nul si μ_{F0} est non-nul, c'est à dire si $|F\rangle$ est antisymétrique. La non-annulation de la fluorescence à deux photons comparée à la génération de second harmonique vient donc du passage au cours de la desexcitation non-radiative d'un état excité symétrique vis-à-vis du centre d'inversion, à un état fluorescent antisymétrique. Cet état est en général l'état atteint par absorption d'un photon à 2ω (A_1 sur la figure A.3). Toutefois, pour obtenir une section efficace d'absorption à deux photons non-nulle et donc une intensité de fluorescence non-négligeable, un seul état excité symétrique n'est pas suffisant. En effet d'après l'équation (1.13), pour obtenir un terme résonnant à 2ω de la susceptibilité cubique d'absorption à deux photons, il faut faire intervenir deux états excités [40]. Ce n'est pas le cas d'une molécule non-centrosymétrique où les dipôles permanents non-nuls de l'état fondamental $|0\rangle$ et excité $|1\rangle$ interviennent dans un coefficient résonnant à 2ω proportionnel à $\mu_{01}(\mu_{11} - \mu_{00})\mu_{10}$.

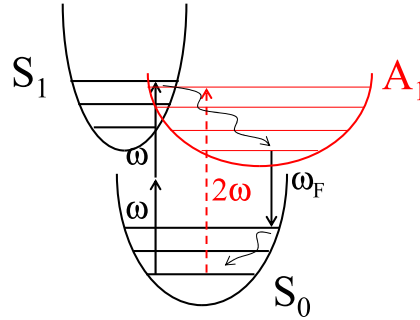


FIG. A.3 – Représentation d'une molécule centrosymétrique fluorescente subissant une excitation à 1 ou 2 photons.

Annexe B

Calcul de la probabilité d'absorption d'une molécule soumise à une excitation à un et n -photons

Cet annexe porte sur le calcul des différentes composantes de la probabilité d'excitation croisée à un et n photons. Ce calcul a déjà été effectué pour $n=2$ dans le cas d'un système à deux niveaux dans la thèse de Céline Fiorini [87] concernant donc des molécules unidimensionnelles non-centrosymétriques. Ce calcul a été généralisé dans la thèse de Sophie Brasselet au cas d'un système possédant deux niveaux excités dégénérés pour élargir la compréhension des phénomènes d'orientation tout-optique à des molécules multipolaires (dans ce cas octupolaires) [56]. Ici nous nous cantonnons au cas d'un système où un seul niveau excité est optiquement résonnant mais où d'autres niveaux peuvent intervenir dans les processus d'absorptions multiphotoniques.

B.1 Taux de transitions non-négligeables

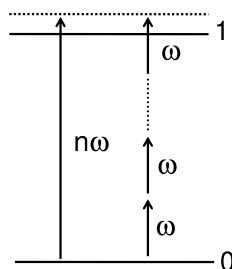


FIG. B.1 – Système résonnant à $n\omega$ subissant une excitation à un et n photons.

Les taux de transitions introduits dans le paragraphe 2.2.3 sont évalués grâce à un modèle quantique traitant la molécule comme une fonction d'onde et le champ comme une perturbation. Pour un ordre donné q du traitement perturbatif, les taux de transition sont obtenus en généralisant la formule de la référence [30] :

$$\begin{aligned} \tau_{01}^{(q)}(t) = & \frac{1}{(2\hbar)^q} \sum_{j_1 \dots j_{q-1}} \sum_{k_1 \dots k_n} \frac{(\mu_{0,j_1} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_1}})}{(\omega_{j_1} - \omega_{k_1})} \frac{(\mu_{j_1,j_2} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_2}})}{(\omega_{j_2} - \omega_{k_2} - \omega_{k_1})} \dots \\ & \frac{(\mu_{j_{N-1},j_N} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_N}})}{(\omega_{j_N} - \sum_{P=1}^N \omega_{k_P})} \dots \frac{(\mu_{j_{q-1},1} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_q}})}{(\omega_{10} - \sum_{P=1}^q \omega_{k_P})} e^{i(\omega_{10} - \sum_{P=1}^q \omega_{k_P})t} \end{aligned}$$

où $|j_1\rangle, \dots, |j_N\rangle, \dots, |j_{q-1}\rangle$ sont des états de transitions nécessaires pour atteindre l'état final $|1\rangle$ après avoir pris en compte les q perturbations dues au champ incident. La somme $\sum_{j_1 \dots j_{n-1}}$ correspond à une somme sur tous les états intermédiaires possibles. Les fréquences ω_k peuvent être égales à $\pm n\omega$ ou $\pm\omega$ et la somme $\sum_{k_1 \dots k_n}$ inclue toutes les permutations possibles sur les valeurs de ces fréquences. ω_j est la fréquence de résonance de l'état $|j\rangle$. Nous allons démontrer dans cette Annexe qu'en prenant en compte la résonance optique de la molécule, il n'y a que deux composantes non négligeables du taux de transition entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$. L'unique terme résonnant obtenu au premier ordre du calcul perturbatif correspond à l'excitation à un photon avec :

$$\tau_{01}^{(1)}(t) = \frac{1}{2\hbar} \frac{(\mu_{01} \cdot \mathbf{E}^{n\omega})}{(\omega_{10} - n\omega)} e^{i(\omega_{10} - n\omega)t}$$

L'excitation à n photons est une composante particulière de $\tau_{ge}^{(n)}(t)$ notée $\tau_{ge}^{n \times \omega}(t)$ qui concerne l'interaction entre la molécule et n photons à la fréquence ω :

$$\tau_{01}^{n \times \omega}(t) = \frac{e^{i(\omega_{10} - n\omega)t}}{(2\hbar)^n} \sum_{j_1 \dots j_{n-1}} \frac{(\mu_{0,j_1} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{j_1} - \omega)} \dots \frac{(\mu_{j_{N-1},j_N} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{j_N} - N\omega)} \dots \frac{(\mu_{j_{n-1},1} \cdot \mathbf{E}^\omega)}{(\omega_{10} - n\omega)}$$

Il existe de nombreux autres termes résonnants du taux de transition pour tout ordre $0 < q \leq n$ du traitement perturbatif quand les états fondamental et excité sont des états intermédiaires reliés par un photon $n\omega$ photon. Ces termes sont notés $\tau_r^{(q)}(t)$ avec :

$$\begin{aligned} \tau_r^{(q)}(t) = & \frac{1}{(2\hbar)^q} \sum_{j_1 \dots j_{q-1}} \sum_{k_1 \dots k_q} \frac{(\mu_{0,j_1} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_1}})}{(\omega_{j_1} - \omega_{k_1})} \dots \frac{(\mu_{0,1} \cdot \mathbf{E}^{n\omega})}{(\omega_{10} - n\omega)} \dots \frac{(\mu_{j_{q-1},1} \cdot \mathbf{E}^{\omega_{k_q}})}{(\omega_{10} - \sum_{P=1}^q \omega_{k_P})} \\ & \times e^{i(\omega_{10} - \sum_{P=1}^q \omega_{k_P})t} \end{aligned}$$

Il est plus simple d'utiliser une description visuelle de ces termes comme en figure B.2 pour $q=3$. Nous donnons dans cette figure trois exemples d'interaction avec trois photons faisant intervenir au moins une transition résonnante. Sur la figure B.2 sont

également exprimées pour un modèle à deux niveaux les composantes prépondérantes de ces termes en fonction du dipôle de transition μ_{01} et des dipôles permanents μ_{00} et μ_{11} .

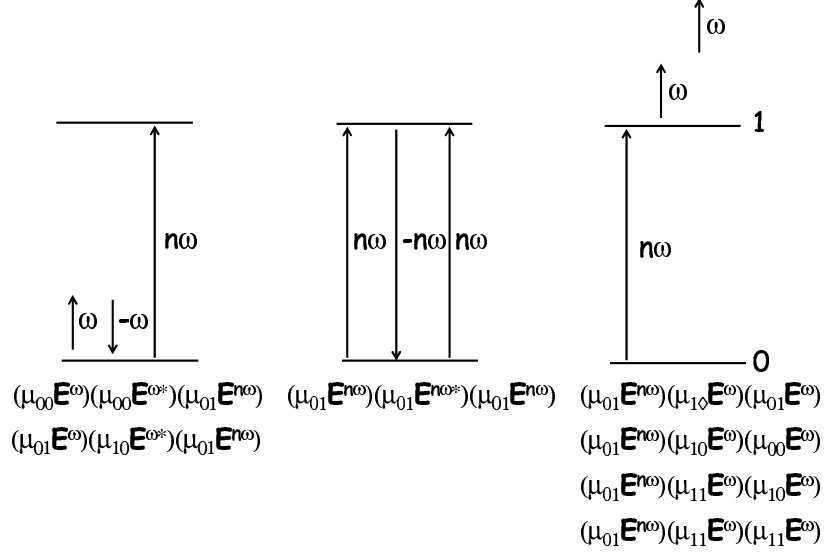


FIG. B.2 – Transitions optiques résonnantes mélangeant les champs $\mathbf{E}^{n\omega}$ et $\mathbf{E}^\omega$. Le premier cas fait intervenir un photon ω puis un photon $-\omega$ et un photon $n\omega$. Le second cas fait intervenir 3 photons ($n\omega, -n\omega, n\omega$). Le troisième cas décrit l'interaction d'une molécule avec $(n\omega, \omega, \omega)$.

Pour une interférence efficace entre deux chemins d'excitation, les probabilités d'absorption à un et n photons doivent être d'un ordre de grandeur comparable (ceci est discuté dans les chapitres 3 et 8 ainsi que dans la référence [29]). Ceci implique que $\tau_{01}^{(1)}(t)$ et $\tau_{01}^{n \times \omega}(t)$ sont du même ordre de grandeur et donc que $\|\mathbf{E}^\omega\| \gg \|\mathbf{E}^{n\omega}\|$.

Ceci implique que tous les termes $\tau_r^{(q)}(t)$ sont négligeables comparés à $\tau_{01}^{(1)}(t)$ et $\tau_{01}^{n \times \omega}(t)$. Par exemple le premier schéma d'excitation de la figure B.2 fait intervenir la cohérence non-négligeable entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$ à $n\omega$ multipliée par la probabilité d'absorption d'un photon ω qui elle est quasi-nulle. Le deuxième schéma d'excitation correspond quant à lui au produit du même terme de cohérence entre $|0\rangle$ et $|1\rangle$ à $n\omega$ par la probabilité d'absorption d'un photon $n\omega$. Dans la probabilité finale, ce schéma d'excitation fera intervenir un terme en $(P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega})^3$ (notations du paragraphe 2.2.3). Comme le système n'est pas saturé, $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega} \ll 1$ et donc $(P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega})^3$ est négligeable par rapport à $P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega}$ et $P_{0 \rightarrow 1}^\omega$.

Par un raisonnement équivalent, on démontre que le traitement perturbatif à des ordres plus élevés ne fait intervenir que des termes également négligeables. Par consé-

quent $\tau_{01}^{(1)}(t)$ et $\tau_{01}^{n \times \omega}(t)$ sont les deux seuls termes à considérer pour calculer la probabilité d'absorption due aux excitations à un et n photons.

B.2 Évaluation des tenseurs moléculaires d'écritures

En utilisant les notations introduites au paragraphe 2.2.3, la probabilité d'absorption à un photon est exprimée comme :

$$P_{0 \rightarrow 1}^{n\omega} = \frac{1}{4\hbar^2} \frac{\langle (\mu_{01} \cdot \mathbf{E}^{n\omega})(\mu_{10} \cdot \mathbf{E}^{n\omega*}) \rangle_t}{(\omega_{10} - n\omega)^2} = \alpha_{abs} \bullet \langle \mathbf{E}^{n\omega} \otimes \mathbf{E}^{n\omega*} \rangle_t$$

où α_e est la susceptibilité linéaire d'écriture à un photon définie par :

$$\alpha_{abs} = \frac{1}{4\hbar^2} \frac{\mu_{01} \otimes \mu_{10}}{(\omega_e - n\omega)^2}$$

Toutefois comme le formalisme utilisé ici n'est pas le même que dans l'Annexe A, il n'est pas possible de visualiser la relation entre ce tenseur d'écriture et la susceptibilité linéaire $\alpha(-\omega, \omega)$ exprimée équation 1.10. En effet le coefficient γ_{10} inhérent à une description du système utilisant la matrice densité, n'apparaît pas dans l'expression B.1. Toutefois le calcul de la probabilité d'absorption à un photon de l'équation A.8 montre que α_{abs} est égal à la partie imaginaire de $\alpha(-\omega, \omega)$. Le même formalisme est appliqué aux trois composantes de la probabilité d'absorption permettant de définir les deux autres tenseurs moléculaires d'écriture :

$$\begin{aligned} \sigma_{abs}^{(2n-1)} &= \frac{1}{(2\hbar)^{2n}} \sum_{j_1 \dots j_{n-1}} \frac{(\mu_{0,j_1} \otimes \mu_{j_1,j_2} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},j_N} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},1})}{(\omega_{j_1} - \omega)(\omega_{j_2} - 2\omega) \dots (\omega_{j_N} - N\omega) \dots (\omega_{10} - n\omega)} \\ &\quad \otimes \frac{(\mu_{1,j_{n-1}} \otimes \dots \otimes \mu_{j_N,j_{n-1}} \otimes \dots \otimes \mu_{j_2,j_1} \otimes \mu_{j_1,0})}{(\omega_{j_1} - \omega)(\omega_{j_2} - 2\omega) \dots (\omega_{j_N} - N\omega) \dots (\omega_{10} - n\omega)} \\ \sigma_{abs}^{(n)} &= \frac{1}{(2\hbar)^{n+1}} \left[\sum_{j_1 \dots j_{n-1}} \frac{(\mu_{0,j_1} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},j_N} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},1} \otimes \mu_{10})}{(\omega_{j_1} - \omega)(\omega_{j_2} - 2\omega) \dots (\omega_{j_N} - N\omega) \dots (\omega_{10} - n\omega)^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j_1 \dots j_{n-1}} \frac{(\mu_{10} \otimes \mu_{0,j_1} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},j_N} \otimes \dots \otimes \mu_{j_{n-1},1} \otimes \mu_{e,g})}{(\omega_{j_1} - \omega)(\omega_{j_2} - 2\omega) \dots (\omega_{j_N} - N\omega) \dots (\omega_{10} - n\omega)^2} \right] \end{aligned}$$

Il a été démontré dans les références [87] et [56] que dans le cas de systèmes électroniques à deux niveaux et à trois niveaux dégénérés, ces tenseurs sont exactement égaux aux parties imaginaires des susceptibilités cubiques $\gamma(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ et quadratiques $\beta(-2\omega, \omega, \omega)$ (toujours en corrigeant les expressions des tenseurs par l'introduction des taux de déphasage γ de la matrice densité).

Annexe C

Décomposition sphérique des tenseurs champs de lecture et d'écriture

Cette annexe donne les décompositions sphériques des composantes cartésiennes de tenseurs de rang 1 à 3 tirées d'un article de Jerphagnon *et al* [157] et des composantes cartésiennes dans le plan ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}$) de tenseurs de rang 5. Ces décompositions seront appliquées en premier lieu au calcul des composantes sphériques des tenseurs champs d'écriture pour certaines configurations de polarisation. Puis nous exprimerons les tenseurs champs de lecture pour la SHG, la THG et la fluorescence à deux photons.

C.1 Formules générales

Quand les conditions de validité de la symétrie de Kleinman sont remplies (indices cartésien permutable), les bases cartésiennes et sphériques sont reliées pour l'ordre 2 par les relations $\mathbf{i} \otimes \mathbf{j} = \sum_{m,J} \lambda_{ij}^{mJ} C_m^J(\theta, \varphi)$ et de même pour les ordres supérieurs avec un nombre supérieur d'indices cartésien. Ces coefficients λ_{ij}^{mJ} sont évalués en exprimant les vecteurs unitaires du repère selon (θ, φ) :

$$x = \sin\theta \cos\varphi, \quad y = \sin\theta \sin\varphi, \quad z = \cos\theta \quad \text{et} \quad x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (\text{C.1})$$

Ces relations permettent d'exprimer les $C_m^J(\theta, \varphi)$ en fonction des paramètres ij , ijk et $ijkl$ respectivement pour les ordres 1, 2 et 3.

Les tableaux C.1, C.2 et C.3 donnent respectivement les décompositions sphériques des composantes cartésiennes de tenseurs de rang 1, 2 et 3 [157]. Dans le tableau C.4 nous n'avons calculé que les décompositions sphériques des composantes cartésiennes

dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ et de la composante selon $\mathbf{Z}$. Ce tableau nous servira à étudier la fluorescence à deux photons faisant intervenir des tenseurs d'ordre 6. Or le tenseur moléculaire $\alpha_{em} \otimes \gamma_{abs}$ est supposé dans le chapitre 3 ne comporter qu'une composante cartésienne selon $\mathbf{z}$ et les tenseurs champs de lecture ne sont exploités que dans le plan de l'échantillon soit $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$. Nous ne donnons pas ici les complexes conjugués des composantes sphériques C_m^J pour lesquelles $m \neq 0$. Nous rappelons que $C_{-m}^J = (-1)^m C_m^{J*}$. Ces relations nous ont permis d'évaluer les composantes sphériques des susceptibilités moléculaires d'une molécule unidimensionnelle dans le chapitre 3.

$n=2$	XX	YY	ZZ	YZ(2)	ZX(2)	XY(2)
C_0^0	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$	$-1/\sqrt{3}$			
C_0^2	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$			
C_1^2				$-i$	-1	
C_2^2	$1/2$	$-1/2$				i

TAB. C.1 –

$n=3$	XXX	YYY	ZZZ	XXY(3)	XXZ(3)
C_0^1			$-\sqrt{3/5}$		$-\sqrt{3/5}$
C_1^1	$\sqrt{3/10}$	$i\sqrt{3/10}$		$i\sqrt{3/10}$	
C_0^3			$2/\sqrt{10}$		$-3/\sqrt{10}$
C_1^3	$\sqrt{3}/2\sqrt{10}$	$i\sqrt{3}/2\sqrt{10}$		$i\sqrt{3}/2\sqrt{10}$	
C_2^3					$\sqrt{3}/2$
C_3^3	$-1/2\sqrt{2}$	$i/2\sqrt{2}$		$-3i/2\sqrt{2}$	
$n=3$	YYZ(3)	YYX(3)	ZZX(3)	ZZY(3)	XYZ(6)
C_0^1	$-\sqrt{3/5}$				
C_1^1		$\sqrt{3/10}$	$\sqrt{3/10}$	$i\sqrt{3/10}$	
C_0^3	$-3/\sqrt{10}$				
C_1^3		$\sqrt{3}/2\sqrt{10}$	$-\sqrt{6/5}$	$-i\sqrt{6/5}$	
C_2^3	$-\sqrt{3}/2$				$i/\sqrt{3}$
C_3^3		$3/2\sqrt{2}$			

TAB. C.2 –

$n=4$	XXXX	YYYY	ZZZZ	XXXY(4)	XXXZ(4)
C_0^0	$1/\sqrt{5}$	$1/\sqrt{5}$	$1/\sqrt{5}$		
C_0^2	$1/\sqrt{7}$	$1/\sqrt{7}$	$-2/\sqrt{7}$		
C_1^2					$\sqrt{6/7}$
C_2^2	$-\sqrt{3/14}$	$\sqrt{3/14}$		$-2i\sqrt{3/14}$	
C_0^4	$3/2\sqrt{70}$	$3/2\sqrt{70}$	$4/\sqrt{70}$		
C_1^4					$3/\sqrt{14}$
C_2^4	$-1/\sqrt{28}$	$1/\sqrt{28}$		$-2i/\sqrt{28}$	
C_3^4					$-1/\sqrt{2}$
C_4^4	$1/4$	$1/4$		i	
$n=4$	YYYZ(4)	YYYX(4)	ZZZX(4)	ZZZY(4)	XXYY(6)
C_0^0					$2/\sqrt{5}$
C_0^2					$2/\sqrt{7}$
C_1^2	$i\sqrt{6/7}$		$\sqrt{6/7}$	$i\sqrt{6/7}$	
C_2^2		$-2i\sqrt{3/14}$			
C_0^4					$3/\sqrt{70}$
C_1^4	$3i/\sqrt{14}$		$-4/\sqrt{14}$	$-4i/\sqrt{14}$	
C_2^4		$-2i/\sqrt{28}$			
C_3^4	$i/\sqrt{2}$				
C_4^4		$-i$			$-3/2$
$n=4$	YYZZ(6)	ZZXX(6)	XXYZ(12)	YYZX(12)	ZZXY(12)
C_0^0	$2/\sqrt{5}$	$2/\sqrt{5}$			
C_0^2	$-1/\sqrt{7}$	$-1/\sqrt{7}$			
C_1^2			$i\sqrt{6/7}$	$\sqrt{6/7}$	
C_2^2	$\sqrt{3/14}$	$-\sqrt{3/14}$			$-2i\sqrt{3/14}$
C_0^4	$-12/\sqrt{70}$	$-12/\sqrt{70}$			
C_1^4			$3i/\sqrt{14}$	$3/\sqrt{14}$	
C_2^4	$-6/\sqrt{28}$	$6/\sqrt{28}$			$12i/\sqrt{28}$
C_3^4			$-3i/\sqrt{2}$	$3/\sqrt{2}$	
C_4^4					

TAB. C.3 –

$n=6$	XXXXXX	YYYYYY	ZZZZZZ	XXYYYYY(15)
C_0^0	$1/\sqrt{7}$	$1/\sqrt{7}$	$1/\sqrt{7}$	$3/\sqrt{7}$
C_0^2	$-\sqrt{5/42}$	$-\sqrt{5/42}$	$2\sqrt{5/42}$	$-3\sqrt{5/42}$
C_2^2	$\sqrt{15/84}$	$-\sqrt{15/84}$		$-\sqrt{15/84}$
C_0^4	$3\sqrt{3/616}$	$3\sqrt{3/616}$	$8\sqrt{3/616}$	$9\sqrt{3/616}$
C_2^4	$-\sqrt{15/308}$	$\sqrt{15/308}$		$\sqrt{15/308}$
C_4^4	$\sqrt{5/62}$	$\sqrt{5/62}$		$-5\sqrt{5/62}$
C_0^6	$-5/\sqrt{3826}$	$-5/\sqrt{3826}$	$16/\sqrt{3826}$	$-15/\sqrt{3826}$
C_2^6	$\sqrt{3/320}$	$-\sqrt{3/320}$		$-\sqrt{3/320}$
C_4^6	$-\sqrt{3/352}$	$-\sqrt{3/352}$		$5\sqrt{3/352}$
C_6^6	$1/8$	$-1/8$		$15/8$
$n=6$	XXXXYY(15)	XXXXXY(6)	XYYYYYY(6)	XXYYYYY(20)
C_0^0	$3/\sqrt{7}$			
C_0^2	$-3\sqrt{5/42}$			
C_2^2	$\sqrt{15/84}$	$2i\sqrt{15/84}$	$2i\sqrt{15/84}$	$4i\sqrt{15/84}$
C_0^4	$9\sqrt{3/616}$			
C_2^4	$-\sqrt{15/308}$	$-2i\sqrt{15/308}$	$-2i\sqrt{15/308}$	$-4i\sqrt{15/308}$
C_4^4	$-5\sqrt{5/62}$	$4i\sqrt{5/62}$	$-4i\sqrt{5/62}$	
C_0^6	$-15/\sqrt{3826}$			
C_2^6	$\sqrt{3/320}$	$2i\sqrt{3/320}$	$2i\sqrt{3/320}$	$4i\sqrt{3/320}$
C_4^6	$5\sqrt{3/352}$	$-4i\sqrt{3/352}$	$4i\sqrt{3/352}$	
C_6^6	$-15/8$	$6i/8$	$6i/8$	$-20i/8$

TAB. C.4 –

C.2 Tenseurs champs d'écriture

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à des excitations croisées à un et n photons, un et deux photons et un et trois photons. Le cas général à n photons et le cas $n=3$ ne sont traités que pour des champs polarisés circulairement.

Excitation croisée à un et n photons

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, l'utilisation de champs ω et $n\omega$ polarisés circulairement permet de garder les excitations à un et à n photons isotropes dans le plan de l'échantillon tandis que l'excitation croisée est anisotrope. L'équation (2.18) montre que le tenseur champ $E^{(1)}$ qui dépend de la polarisation du

champ $\mathbf{E}^{n\omega}$ est effectivement isotrope dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ de l'échantillon puisqu'il ne présente que des composantes sphériques telles que $m = 0$. Ce résultat peut-être généralisé au tenseur champ $E^{(3)}$ (excitation à n photons) qui s'exprime comme $E^{(3)}(\theta, \varphi) = \|\mathbf{E}^\omega\|^{2n} \sin^{2n}(\theta)$. Démontrer que $E^{(3)}$ ne présente que des composantes sphériques en $m=0$ revient donc à développer la fonction $\sin^{2n}(\theta)$ sur les harmoniques sphériques réduits et de montrer qu'elle s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions $C_0^{2k}(\theta, \varphi)$ avec $0 \leq k \leq n$. En utilisant l'équation (2.17), $C_0^{2n}(\theta, \varphi)$ ne dépend que de θ et s'exprime comme :

$$\begin{aligned} C_0^{2n}(\theta, \varphi) &= (2n)! \sum_x \frac{(-1)^x (\sin(\theta))^{2x} (\cos(\theta))^{2n-2x}}{2^{2x} (x!)^2 (2n-2x)!} \\ &= (2n)! \sum_{x=0}^n \frac{(-1)^x (\sin^2(\theta))^x (1 - \sin^2(\theta))^{n-x}}{2^{2x} (x!)^2 (2n-2x)!} \end{aligned}$$

En développant $(1 - \sin^2(\theta))^{n-x}$, on obtient :

$$C_0^{2n}(\theta, \varphi) = (2n)! \sum_{x=0}^n \sum_{k=0}^{n-x} C_{n-x}^k \frac{(-1)^{n-k}}{2^{2x} (x!)^2 (2n-2x)!} (\sin^2(\theta))^{n-k}$$

avec $C_{n-x}^k = \frac{(n-x)!}{(n-x-k)!k!}$. Ceci démontre que $C_0^{2n}(\theta, \varphi)$ peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions $\sin(\theta)^{2k}$ avec $0 \leq k \leq n$. Les fonctions $C_0^{2k}(\theta, \varphi)$ et $\sin(\theta)^{2k}$ avec $0 \leq k \leq n$ sont donc liées par une matrice triangulaire de dimension $(n+1, n+1)$ présentant des coefficients diagonaux non-nuls. En inversant cette matrice, la fonction $\sin(\theta)^{2n}$ peut donc être exprimée comme une combinaison linéaire des $C_0^{2k}(\theta, \varphi)$ avec $0 \leq k \leq n$.

En ce qui concerne le terme d'excitation croisée à un et n photons, l'équation (2.22) démontre que pour des champs contra-circulaires $E^{(2)}$ ne présente qu'une seule composante sphérique avec $J = \pm m = n+1$. Avec des champs co-circulaires : $E^{(2)}(\theta, \varphi) = \|\mathbf{E}^\omega\|^n \|\mathbf{E}^{n\omega}\| (\sin^{n+1}(\theta) e^{i(n-1)\varphi} + c.c.)$. En utilisant l'équation (2.17) pour C_{n-1}^{n+1} , on obtient :

$$\begin{aligned} C_{n-1}^{n+1}(\theta, \varphi) &= (-1)^{n-1} \sqrt{(2n)!2} e^{i(n-1)\varphi} \left[\frac{(\sin(\theta))^{n-1} (\cos(\theta))^2}{2^n (n-1)!} - \frac{(\sin(\theta))^{n+1}}{2^{n+1} n!} \right] \\ &= (-1)^{n-1} \sqrt{(2n)!2} e^{i(n-1)\varphi} \left[\frac{(\sin(\theta))^{n-1}}{2^n (n-1)!} - \frac{(\sin(\theta))^{n+1} (2n+1)}{2^{n+1} n!} \right] \end{aligned}$$

En utilisant l'expression de C_{n-1}^{n-1} de l'équation (2.17), cette formule devient :

$$e^{i(n-1)\varphi} (\sin(\theta))^{n+1} = \frac{(-1)^{n-1} 2^{n+1} n!}{2n+1} \left[\frac{C_{n-1}^{n+1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{(2n)!2}} - \frac{C_{n-1}^{n-1}(\theta, \varphi)}{2\sqrt{(2n-2)!}} \right]$$

Ceci démontre donc qu'avec des champs ω et $n\omega$ co-circulaires, $E^{(2)}$ ne présente que deux composantes sphériques $E^{(2)n-1}_{n-1}$ et $E^{(2)n+1}_{n-1}$.

Excitation croisée à un et deux photons

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à différentes configurations de polarisations d'écriture pour $n=2$: champs linéaires parallèles, linéaires perpendiculaires et co- et contra-circulaires.

Champs linéairement polarisés parallèles

Nous supposons les champs parallèles à $\mathbf{X}$. Nous ne donnons que les composantes sphériques non-nulles.

$$\begin{aligned} E^{(1)0}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{3}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2, & E^{(1)2}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{6}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2, & E^{(1)2}_2 &= \frac{1}{2} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2 \\ E^{(2)1}_1 &= -\sqrt{\frac{3}{10}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\|, & E^{(2)3}_1 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{10}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\|, & E^{(2)3}_3 &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\| \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

$$\begin{aligned} E^{(3)0}_0 &= \frac{1}{\sqrt{5}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)2}_0 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)2}_2 &= -\sqrt{\frac{3}{14}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4 \\ E^{(3)4}_0 &= \frac{3}{2\sqrt{70}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)4}_2 &= \frac{-1}{\sqrt{28}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)4}_4 &= \frac{1}{4} \|\mathbf{E}^\omega\|^4 \end{aligned}$$

Champs linéairement polarisés perpendiculaires

Nous supposons que $\mathbf{E}^\omega$ est parallèle à $\mathbf{X}$ et que $\mathbf{E}^{2\omega}$ est parallèle à $\mathbf{Y}$. $\mathbf{E}^\omega$ ne changeant pas de polarisation, le tenseur d'excitation à deux photons qui ne dépend que de ce champ va rester inchangé par rapport aux champs parallèles.

$$\begin{aligned} E^{(1)0}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{3}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2, & E^{(1)2}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{6}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2, & E^{(1)2}_2 &= \frac{-1}{2} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2 \\ E^{(2)1}_1 &= \frac{i}{\sqrt{30}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\|, & E^{(2)3}_1 &= \frac{i}{2\sqrt{30}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\|, & E^{(2)3}_3 &= -\frac{i}{2\sqrt{2}} \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \|\mathbf{E}^{2\omega}\| \\ E^{(3)0}_0 &= \frac{1}{\sqrt{5}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)2}_0 &= \frac{1}{\sqrt{7}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)2}_2 &= -\sqrt{\frac{3}{14}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4 \\ E^{(3)4}_0 &= \frac{3}{2\sqrt{70}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)4}_2 &= \frac{-1}{\sqrt{28}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)4}_4 &= \frac{1}{4} \|\mathbf{E}^\omega\|^4 \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Champs co- et contra-circulaires

Pour des champs co- et contra-circulaires, les symétries des probabilités d'absorption

à un et deux photons sont identiques et isotropes dans le plan ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}$) (isotropie dans le plan signifie composantes sphériques en $m=0$) avec :

$$\begin{aligned} E^{(1)0}_0 &= -\sqrt{\frac{2}{3}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2, & E^{(1)2}_0 &= \frac{-1}{\sqrt{3}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\|^2 \\ E^{(3)0}_0 &= \sqrt{\frac{8}{15}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)2}_0 &= \sqrt{\frac{8}{21}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4, & E^{(3)4}_0 &= \sqrt{\frac{3}{35}} \|\mathbf{E}^\omega\|^4 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Termes impairs en champs co-circulaires :

$$E^{(2)1}_1 = -\sqrt{\frac{2}{5}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \quad E^{(2)3}_1 = \frac{1}{\sqrt{10}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \quad (\text{C.5})$$

Termes impairs en champs contra-circulaires :

Dans ce cas, une seule composante sphérique du tenseur champ de lecture est "filtrée" avec :

$$E^{(2)3}_3 = \frac{-1}{\sqrt{2}} \|\mathbf{E}^{2\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^2 \quad (\text{C.6})$$

Excitation croisée à un et trois photons

Comme nous l'avons expliqué dans le cas général d'une excitation à un et n photons, quand les champs incidents sont circulaires, les tenseurs champs d'écriture $E^{(1)}$ et $E^{(3)}$ sont isotropes dans le plan de l'échantillon. Ne nous intéressant qu'aux propriétés non-linéaires de l'échantillon dans son plan, nous avons introduit dans le paragraphe 2.3.4 une fonction de distribution simplifiée avec un paramètre f_0^0 . Le tenseur champ $E^{(2)}$ est alors le seul dont les composantes sphériques nous intéressent. Pour des champs contra-circulaires, une seule composante sphérique est à prendre en compte avec $m=J=n+1=4$:

$$E^{(2)4}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \|\mathbf{E}^{3\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^3$$

Avec des polarisations co-circulaires, deux composantes sphériques sont présentes :

$$E^{(2)2}_2 = -\sqrt{\frac{3}{7}} \|\mathbf{E}^{3\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^3 \quad E^{(2)4}_2 = -\sqrt{\frac{1}{14}} \|\mathbf{E}^{3\omega}\| \|\mathbf{E}^\omega\|^3$$

C.3 Tenseurs champs de lecture

Les composantes cartésiennes des tenseurs champs de lecture sont exprimées d'après la projection du champ de polarisation linéaire tournante sur $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$:

$\mathbf{E}^\omega(\phi) = E^\omega(\cos\phi\mathbf{X} + \sin\phi\mathbf{Y})$. L'utilisation du tableau C.2 permet d'exprimer le tenseur champs de lecture pour la SHG sur les harmoniques sphériques :

$$\begin{aligned} F_X^{(2)}(\phi)_1^1 &= \frac{-1}{\sqrt{30}}(2 + e^{-2i\phi})\|\mathbf{E}^\omega\|^2, & F_Y^{(2)}(\phi)_1^1 &= \frac{i}{\sqrt{30}}(2 + e^{-2i\phi})\|\mathbf{E}^\omega\|^2 \\ F_X^{(2)}(\phi)_1^3 &= \frac{1}{2\sqrt{30}}(2 + e^{-2i\phi})\|\mathbf{E}^\omega\|^2, & F_Y^{(2)}(\phi)_1^3 &= \frac{-i}{2\sqrt{30}}(2 + e^{-2i\phi})\|\mathbf{E}^\omega\|^2 \\ F_X^{(2)}(\phi)_3^3 &= \frac{-1}{2\sqrt{2}}e^{-2i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^2, & F_Y^{(2)}(\phi)_3^3 &= i\frac{1}{2\sqrt{2}}e^{-2i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^2 \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Le tenseur champs de lecture pour la THG fait appel au tableau C.3 avec :

$$\begin{aligned} F_X^{(3)}(\phi)_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{5}}\cos(\phi)\|\mathbf{E}^\omega\|^3, & F_X^{(3)}(\phi)_4^4 &= \frac{e^{3i\phi}}{4}\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \\ F_X^{(3)}(\phi)_2^2 &= -\sqrt{\frac{3}{14}}[\cos^3(\phi) + i(\frac{3}{2}\sin(\phi) - \sin^3(\phi))]\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \\ F_X^{(3)}(\phi)_2^4 &= \frac{-1}{\sqrt{28}}[\cos^3(\phi) + i(\frac{3}{2}\sin(\phi) - \sin^3(\phi))]\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \\ F_Y^{(3)}(\phi)_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{5}}\sin(\phi)\|\mathbf{E}^\omega\|^3, & F_Y^{(3)}(\phi)_4^4 &= i\frac{e^{3i\phi}}{4}\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \\ F_Y^{(3)}(\phi)_2^2 &= \sqrt{\frac{3}{14}}[\sin^3(\phi) - i(\frac{3}{2}\cos(\phi) - \cos^3(\phi))]\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \\ F_Y^{(3)}(\phi)_2^4 &= \frac{1}{\sqrt{28}}[\sin^3(\phi) - i(\frac{3}{2}\cos(\phi) - \cos^3(\phi))]\|\mathbf{E}^\omega\|^3 \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

En ce qui concerne le tenseur champs de lecture pour la fluorescence induite à deux photons, il n'est pas nécessaire d'analyser selon $\mathbf{X}$ et $\mathbf{Y}$ car il s'agit d'une émission incohérente. Dans le chapitre 4 où nous analysons l'émission de TPF, nous utilisons un formalisme cartésien.

$$\begin{aligned} F^{2ph}_0(\phi) &= \frac{6}{5\sqrt{7}}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_0(\phi) &= -3\sqrt{\frac{2}{105}}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_2(\phi) &= \frac{8}{\sqrt{315}}e^{2i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^4 \\ F^{2ph}_0(\phi) &= \frac{18}{5}\sqrt{\frac{2}{105}}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_2(\phi) &= \frac{-8}{\sqrt{1155}}e^{2i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_4(\phi) &= \sqrt{\frac{5}{132}}e^{4i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^4 \\ F^{2ph}_0(\phi) &= \frac{-3\sqrt{2}}{\sqrt{1913}}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_2(\phi) &= \frac{2}{5\sqrt{5}}e^{2i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^4 \\ F^{2ph}_4(\phi) &= \frac{-1}{2\sqrt{66}}e^{4i\phi}\|\mathbf{E}^\omega\|^4, & F^{2ph}_6(\phi) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Annexe D

Décomposition de la fonction de distribution sur les polynômes de Legendre

À plusieurs reprises au cours de cette thèse, nous exprimons la fonction de distribution orientationnelle de molécules de DCM en fonction des polynômes de Legendre : quand les champs d'excitation sont parallèles ou quand on se limite à l'étude de la distribution dans le plan de l'échantillon. On n'utilise alors qu'un seul paramètre spatial : l'angle φ entre l'axe de plus haute symétrie de la distribution (axe commun de polarisation quand les champs sont parallèles) et la direction des dipôles de transition de la molécule (supposée unidimensionnelle). Cette décomposition s'écrit :

$$f(\varphi) = \sum_J f^J P^J(\cos(\varphi)) \quad (\text{D.1})$$

Une fois les coefficients f^J évalués jusqu'à $J=4$ par rapport aux données expérimentales, il est possible de recomposer la fonction de distribution à partir des 5 premiers polynômes de Legendre. En notant $c = \cos(\varphi)$:

$$\begin{aligned} P^0(c) &= 1, & P^1(c) &= c, & P^2(c) &= \frac{1}{2}(-1 + 3c^2) \\ P^3(c) &= \frac{c}{2}(-3 + 5c^2), & P^4(c) &= \frac{1}{8}(3 - 30c^2 + 35c^4) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Décrire la fonction de distribution en utilisant les polynômes de Legendre sous-entend que l'axe $\mathbb{Z}$ de plus haute symétrie du milieu est l'axe d'origine des angles φ . La figure D.1 présente l'échantillon dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ du laboratoire et le repère $(\mathbb{X}, \mathbb{Y}, \mathbb{Z})$ où la distribution est définie. Le passage d'un repère à l'autre correspond donc à une

rotation d'un angle $\pi/2$ autour de l'axe $\mathbf{Y} = \mathbb{Y}$. D'après la définition des angles d'Euler donnée dans la figure 1.8, ce changement de repère correspond à $\theta = \pi/2$.

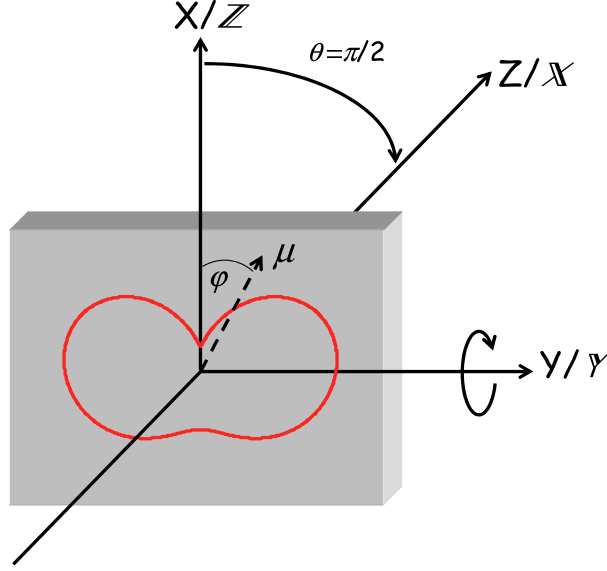


FIG. D.1 – Passage du repère de définition de $f(\varphi)$ ($\mathbb{X}, \mathbb{Y}, \mathbb{Z}$) au repère du laboratoire ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$). μ représente la direction des dipôles de transition d'une molécule de DCM.

Dans le repère ($\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$), $f(\varphi)$ s'exprime sur la base des harmoniques sphériques réduits $C_m^J(\theta, \varphi)$ avec des composantes dépendants des coefficients f^J selon :

$$f_m^J = D_{0m}^J\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right) f^J \quad (\text{D.3})$$

Ces composantes de la fonction de distribution sont insérées dans les expressions des réponses en polarisation des intensités de SHG, THG et TPF (équation (2.27)) en négligeant les termes d'intensité pour se concentrer sur la symétrie des signaux. Comme expliqué ci-dessus la fonction de distribution ne s'exprime sur les polynômes de Legendre que si la molécule est unidimensionnelle. Les composantes sphériques des susceptibilités microscopiques sont alors données par les équations (3.4) et (3.9) qui ne comportent que des termes en $m=0$. Les équations (2.27) deviennent alors :

$$\begin{aligned} I_X^{2\omega}(\phi) &= \left| \sum_{m,J=1,3} \frac{N}{2J+1} D_{0m}^J\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right) \beta_0^J f^J F_X^{(2)J*}(\phi) \right|^2 \\ I_X^{3\omega}(\phi) &= \left| \sum_{m,J=0,2,4} \frac{N}{2J+1} D_{0m}^J\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right) \gamma_0^J f^J F_X^{(3)J*}(\phi) \right|^2 \\ I^{F2ph}(\phi) &= \sum_{m,J=0,2,4,6} \frac{N}{2J+1} D_{0m}^J\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right) [Im(\alpha_{em}) \otimes Im(\gamma_{abs})]_0^J f^J F^{2phJ*}(\phi) \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Les composantes sphériques des tenseurs champs de lecture sont donnés dans l'Annexe C. L'évaluation des coefficients $D_{0m}^J(\frac{\pi}{2}, 0, 0)$ est donnée dans le tableau D.1 à partir de la formule générale de la référence [55].

J	0	1	2	3	4
m					
0	1	?	$-\frac{1}{2}$	?	$\frac{3}{8}$
1		$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	?	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	?
2			$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}$	?	$-\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{2}}$
3				$-\frac{\sqrt{5}}{4}$	?
4					$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{35}{2}}$

TAB. D.1 – Valeurs de $D_{0m}^J(\frac{\pi}{2}, 0, 0)$. Les points d'interrogation correspondent à des valeurs inutiles pour nos calculs.

Annexe E

Évaluation du FRET dans un milieu anisotrope décrit par une fonction de distribution décomposée sur les polynômes de Legendre

Comme expliqué au cours de l'Annexe D, la fonction de distribution de molécules unidimensionnelles orientées par des champs d'excitation parallèles peut être décomposée sur les polynômes de Legendre selon :

$$f(\varphi) = \sum_J f^J P^J(\cos(\varphi)) \quad (\text{E.1})$$

En présence de transfert résonnant d'excitation, l'intensité de fluorescence émise fait intervenir le facteur de couplage κ^2 entre le dipôle "donneur" orienté selon $\mathbf{z}_1(\theta_1, \varphi_1)$ et le dipôle "accepteur" $\mathbf{z}_2(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1)$. Ces deux molécules sont représentées dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ du laboratoire sur la figure E.1. L'expression de la fonction κ^2 est tirée de la référence [48] :

$$\kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) = (2\cos\rho \sin\theta_2 \cos\varphi_2 + \sin\rho \sin\theta_2 \sin\varphi_2) \quad (\text{E.2})$$

Les intensités de fluorescence avec et sans FRET sont exprimées dans les équations (4.6) et (4.11) qui font intervenir les tenseurs macroscopiques de TPF $\mathcal{U}$ et $\mathcal{U}^{FRET}$ ainsi qu'un tenseur champ de lecture $(\mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^\omega \otimes \mathbf{E}^{\omega*} \otimes \mathbf{E}^{\omega*})(\phi)$. Les composantes cartésiennes du tenseur champ de lecture sont évaluées en projetant la polarisation tournante de $\mathbf{E}^\omega$ dans le plan $(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$: $E_X(\phi) = \cos\phi$ et $E_Y(\phi) = \sin\phi$. En l'absence de

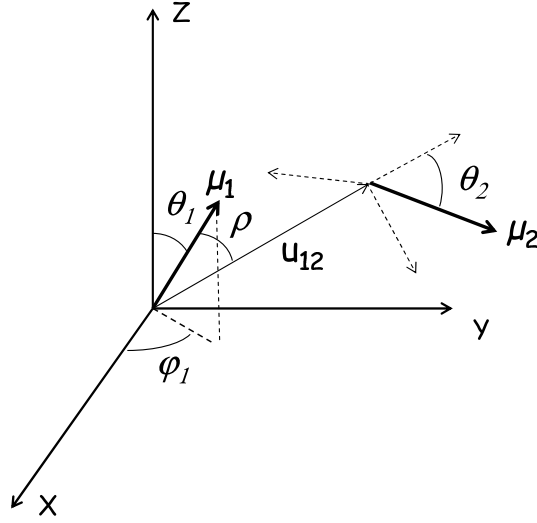


FIG. E.1 – Représentation d'un couple de chromophores "donneur"(μ_1)-"accepteur"(μ_2). L'orientation de μ_1 est définie par les angles (θ_1, φ_1) dans le repère $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$. L'orientation du vecteur reliant les deux molécules $\mathbf{u}_{12}$ est définie par les angles (ρ, ξ) dans le repère (θ_1, φ_1) . L'orientation de μ_2 est définie par les angles (θ_2, φ_2) dans le repère (ρ, ξ) .

transfert, le tenseur $\mathcal{U}$ est défini par :

$$\mathcal{U} = \iint (Im(\alpha) \otimes Im(\gamma))(\theta, \varphi) f(\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (\text{E.3})$$

La contribution du FRET est évaluée par :

$$\mathcal{U}^{(FRET)} = \iiint \iiint \iiint (Im(\alpha_2) \otimes Im(\gamma_1))(\theta_1, \varphi_1, \rho, \xi, \theta_2, \varphi_2) \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) \times f(\varphi_1) f(\varphi_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2 \quad (\text{E.4})$$

Ces deux tenseurs sont décomposés en utilisant la projection de $f(\varphi)$ sur les polynômes de Legendre. Les composantes cartésiennes des tenseurs $\mathcal{U}_{AABCDE}^J$ et $\mathcal{U}_{AABCDE}^{(FRET),(J,K)}$ sont calculées à partir des expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{eeijkl}^J &= \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iint \mathbf{z}_e \mathbf{z}_e \mathbf{z}_i \mathbf{z}_j \mathbf{z}_k \mathbf{z}_l(\theta, \varphi) P^J(\cos(\varphi)) \sin(\theta) d\theta d\varphi \\ \mathcal{U}_{eeijkl}^{FRET,(J,K)} &= \|Im(\gamma_{abs})\| \|Im(\alpha_{em})\| \iiint \iiint \iiint \left[\mathbf{z}_{2,e} \mathbf{z}_{2,e}(\theta_2, \varphi_2, \rho, \xi, \theta_1, \varphi_1) \right. \\ &\quad \times \mathbf{z}_{1,i} \mathbf{z}_{1,j} \mathbf{z}_{1,k} \mathbf{z}_{1,l}(\theta_1, \varphi_1) \kappa^2(\rho, \theta_2, \varphi_2) P^J(\cos(\varphi_1)) P^K(\cos(\varphi_2)) \\ &\quad \left. \times \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) d\theta_1 d\varphi_1 d\rho d\xi d\theta_2 d\varphi_2 \right] \quad (\text{E.5}) \end{aligned}$$

Ces composantes cartésiennes permettant l'ajustement des signaux de fluorescence avec et sans FRET sont données dans les tableaux E.1 et E.2. Ces coefficients sont

normalisés par la norme des tenseurs d'absorption de deux photons $\|Im(\gamma_{abs})\|$ et d'émission d'un photon $\|Im(\alpha_{em})\|$ qui n'interviennent pas dans la symétrie de la réponse en polarisation de la TPF.

$\mathcal{U}_{XXXXXX}^0$	11.28	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^2$	9.165	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^4$	6.081
$\mathcal{U}_{XXXXY}^0$	2.256	$\mathcal{U}_{XXXXY}^2$	0.987	$\mathcal{U}_{XXXXY}^4$	-0.123
$\mathcal{U}_{XXYYY}^0$	2.256	$\mathcal{U}_{XXYYY}^2$	0.162	$\mathcal{U}_{XXYYY}^4$	-0.528
$\mathcal{U}_{YYXXX}^0$	2.256	$\mathcal{U}_{YYXXX}^2$	0.987	$\mathcal{U}_{YYXXX}^4$	-0.123
$\mathcal{U}_{YYXXY}^0$	2.256	$\mathcal{U}_{YYXXY}^2$	0.162	$\mathcal{U}_{YYXXY}^4$	-0.528
$\mathcal{U}_{YYYYY}^0$	11.28	$\mathcal{U}_{YYYYY}^2$	-3.525	$\mathcal{U}_{YYYYY}^4$	0.793

TAB. E.1 – Coefficients $\mathcal{U}_{ABCDE}^J$.

$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{0,0}$	86.432	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{0,2}$	62.273	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{0,4}$	37.168
$\mathcal{U}_{XXXXY}^{0,0}$	29.987	$\mathcal{U}_{XXXXY}^{0,2}$	7.166	$\mathcal{U}_{XXXXY}^{0,4}$	-4.122
$\mathcal{U}_{XXYYY}^{0,0}$	93.487	$\mathcal{U}_{XXYYY}^{0,2}$	-23.922	$\mathcal{U}_{XXYYY}^{0,4}$	2.601
$\mathcal{U}_{YYXXX}^{0,0}$	93.487	$\mathcal{U}_{YYXXX}^{0,2}$	70.668	$\mathcal{U}_{YYXXX}^{0,4}$	42.014
$\mathcal{U}_{YYXXY}^{0,0}$	29.987	$\mathcal{U}_{YYXXY}^{0,2}$	7.828	$\mathcal{U}_{YYXXY}^{0,4}$	-3.847
$\mathcal{U}_{YYYYY}^{0,0}$	86.432	$\mathcal{U}_{YYYYY}^{0,2}$	-21.056	$\mathcal{U}_{YYYYY}^{0,4}$	1.609
$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{2,2}$	8.689	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{2,4}$	26.065	$\mathcal{U}_{XXXXXX}^{4,4}$	-58.368
$\mathcal{U}_{XXXXY}^{2,2}$	4.705	$\mathcal{U}_{XXXXY}^{2,4}$	-2.992	$\mathcal{U}_{XXXXY}^{4,4}$	18.541
$\mathcal{U}_{XXYYY}^{2,2}$	20.373	$\mathcal{U}_{XXYYY}^{2,4}$	-20.866	$\mathcal{U}_{XXYYY}^{4,4}$	55.448
$\mathcal{U}_{YYXXX}^{2,2}$	7.35	$\mathcal{U}_{YYXXX}^{2,4}$	28.885	$\mathcal{U}_{YYXXX}^{4,4}$	-18.566
$\mathcal{U}_{YYXXY}^{2,2}$	4.498	$\mathcal{U}_{YYXXY}^{2,4}$	-2.693	$\mathcal{U}_{YYXXY}^{4,4}$	21.2
$\mathcal{U}_{YYYYY}^{2,2}$	18.817	$\mathcal{U}_{YYYYY}^{2,4}$	-19.482	$\mathcal{U}_{YYYYY}^{4,4}$	52.856

TAB. E.2 – Coefficients de transfert $\mathcal{U}_{ABCDE}^{J,K}$.

Ces coefficients permettent d'évaluer les paramètres d'ordre pairs de toute distribution orientationnelle de molécules d'ordre inférieur à 4. Les milieux moléculaires photo-orientés peuvent être envisagés comme des systèmes de référence permettant de vérifier la validité de ce formalisme.

Pour vérifier que les formalismes sphériques et cartésiens fournissent les mêmes ajustements théoriques des signaux de TPF, on utilise les données expérimentales d'anisotropie de fluorescence de la figure 3.10-c. La figure E.2 montre que les mêmes paramètres $\|f^{J=2}\|/\|f^{J=0}\| = 0,65$ et $\|f^{J=4}\|/\|f^{J=0}\| = 0,03$ permettent un ajustement équivalent des données expérimentales de TPF.

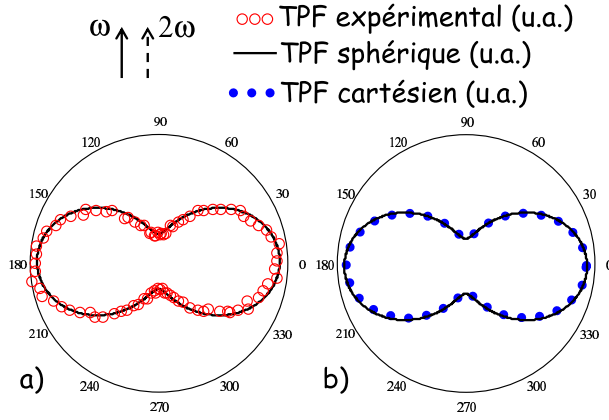


FIG. E.2 – a) :Données expérimentales de TPF de la figure 3.10-c (ronds vides) ajustées en utilisant le formalisme sphérique (trait noir). b) : Comparaison entre les intensités de TPF évaluées à l'aide des expressions sphériques (trait noir) et cartésiennes (ronds pleins).

Annexe F

Modèle VB-CT appliqué aux complexes $\text{Zn(II)(bipyridine)}_n$

Au cours de cette annexe, nous allons décrire le modèle VB-CT que nous avons adapté à l'étude des complexes de zinc (II) associé à des ligands bipyridines comportant des groupements chimiques à transferts de charge. Dans un premier temps, nous allons décrire sommairement la généralisation de ce modèle à des molécules comportant n transferts de charges équivalents publiée récemment par M. Cho *et al* [7]. Cette description nous permettra de rappeler les notations et hypothèses relatives aux dipôles moléculaires permanents et de transition dans ce modèle.

Dans un second temps, nous modifierons ce modèle en introduisant une interaction entre les transferts de charge des deux branches d'une même bipyridine.

F.1 Modèle VB- n CT

Le modèle VB-CT utilise une base de fonctions d'onde moléculaires formée des formes neutres (ou *valence-bond* VB) et zwitterioniques (ou *charge transfer* CT) du chromophore. Ces différentes formes sont décrites sur la figure F.1 pour des molécules dipolaires unidimensionnelles (a) [149, 150, 6], quadripolaires unidimensionnelles (b) [40], octupolaires planes (c) [151, 152] et tétraédriques [7] possédant des groupements accepteurs et donneurs d'électrons.

Les énergies t et T correspondent aux intégrales de transfert entre les fonctions d'onde de l'état neutre $|VB\rangle$ et des états zwitterioniques $|CT_j\rangle$ (voir figure F.1). Les énergies de ces états sont notées respectivement E_{VB} et E_{CT} . Par conséquent l'Hamiltonien

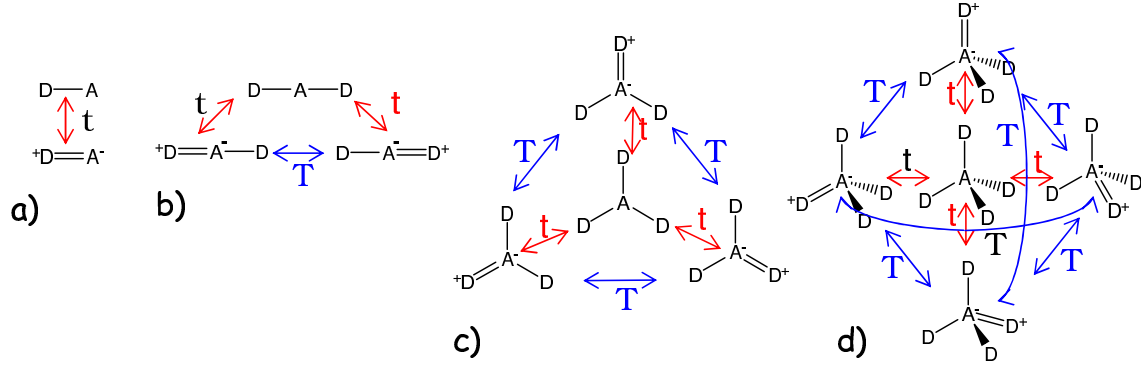


FIG. F.1 – Couplages entre état neutre et états zwitterioniques pour différentes symétries moléculaires (figure reproduite de la référence [7]). D représente le groupement chimique donneur d'électron et A le groupement electro-accepteur. L'inversion de A et D ne modifie pas le modèle VB- n CT considéré. a) : Modèle à deux niveaux d'une molécule unidimensionnelle dipolaire. b) : Modèle à trois niveaux d'une molécule unidimensionnelle quadripolaire. c) : Modèle à quatre niveaux d'une molécule octupolaire D_{3h} plane. d) : Modèle à cinq niveaux d'une molécule octupolaire tétraédrique.

du modèle VB- n CT s'exprime dans la base choisie comme [7] :

$$H_n = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t & \cdots & -t \\ -t & E_{CT} & -T & \cdots & -T \\ -t & -T & E_{CT} & \cdots & -T \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -t & -T & -T & \cdots & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (\text{F.1})$$

La diagonalisation de la matrice ci-dessus permet de connaître les fonctions d'onde et les énergies des états électroniques d'une molécule décrites par le modèle VB- n CT. Le calcul analytique de vecteurs ($|g\rangle, |e_1\rangle, \dots, |e_n\rangle$) et de valeurs propres ($E_g, E_1, \dots, E_n$) est effectué dans la référence [7]. Les énergies de l'état fondamental (E_g) et des n états excités (E_i) sont données par [7] :

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2}[E_{VB} + E_{CT} - (n-1)T] - \frac{1}{2}\sqrt{[E_{VB} - E_{CT} - (n-1)T]^2 + 4nt^2} \\ E_1 &= E_2 = \dots = E_{n-1} = E_{CT} + T \\ E_n &= \frac{1}{2}[E_{VB} + E_{CT} - (n-1)T] + \frac{1}{2}\sqrt{[E_{VB} - E_{CT} - (n-1)T]^2 + 4nt^2} \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

La simplification de ces expressions est effectuée en introduisant une origine des énergies et un paramètre θ avec :

$$E_{VB} + E_{CT} - (n-1)T = 0 \quad (\text{F.3})$$

$$E_{VB} - E_{CT} - (n-1)T = 2t\sqrt{n}\cotan(\theta)$$

Ce paramètre qui quantifie l'influence des formes VB et CT dans l'état fondamental de la molécule permet de simplifier la forme des valeurs propres et des vecteurs propres ($|g\rangle$ et $|e_j\rangle$) de l'Hamiltonien H_n avec :

$$\begin{aligned} E_g &= -\sqrt{n}\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |g\rangle = \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{n}}\sum_{j=1}^n|CT_j\rangle \\ E_1 &= E_2 = \dots = E_{n-1} = nT + \sqrt{n}t\cotan(\theta); \text{ avec } |e_j\rangle = \frac{|CT_{j+1}\rangle - |CT_j\rangle}{\sqrt{2}} \\ E_n &= \sqrt{n}\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |n\rangle = \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{n}}\sum_{j=1}^n|CT_j\rangle \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

Les $n-1$ vecteurs propres dégénérés $|e_j\rangle$ donnés ci-dessus ne forment pas une base orthogonale. La méthode d'orthonormalisation de Schmidt permet d'obtenir une base orthonormale présentée dans la référence [7]. Toutefois cette orthonormalisation ne respectant pas nécessairement le groupe de symétrie de la molécule considérée, il est plus simple de recombinaer les vecteurs propres $|e_j\rangle$ au cas par cas.

La nullité du coefficient T a été discutée à plusieurs reprises dans la littérature [40, 7]. Par exemple pour des molécules formées de cycles benzéniques fonctionnalisées en position méta, les interactions entre les groupements sont négligeables [36]. La présence d'une interaction T mesurable a toutefois été observée pour des triarylamines substituées [143] et pour le crystal violet [153].

Les dipôles de transition et les dipôles permanents des différents niveaux électroniques considérés sont calculés à partir de l'équation (F.4). Pour cela, on suppose que le moment dipolaire permanent de l'état neutre est négligeable par rapport aux moments dipolaires permanents des états zwitterioniques : $\langle VB|\hat{\mu}|VB\rangle = 0$ avec $\hat{\mu}$ l'opérateur moment dipolaire électrique. Les dipôles permanents des états zwitterioniques (μ_{CT_j}) sont tous égaux en norme à μ . On suppose de plus que les dipôles de transition entre les vecteurs de la base considérée sont également négligeables devant μ , soit : $\langle VB|\hat{\mu}|CT_j\rangle = \langle CT_j|\hat{\mu}|CT_k\rangle = 0$ pour $j \neq k$.

Dipôle unidimensionnel $C_{\infty v}$

Nous allons ici adapter les formules générales précédentes au cas $n=1$. L'axe $\mathbf{z}$ est défini parallèle au transfert de charge et donc au moment dipolaire permanent μ de

l'état zwitterionique. Il s'agit d'un modèle à deux niveaux où les valeurs et vecteurs propres sont des fonctions du paramètre θ avec :

$$\begin{aligned} E_{VB} + E_{CT} &= 0; & E_{VB} - E_{CT} &= 2t \cotan(\theta) \\ E_g &= -\frac{t}{\sin(\theta)}; & |g\rangle &= \cos(\theta/2)|VB\rangle + \sin(\theta/2)|CT\rangle \\ E_1 &= \frac{t}{\sin(\theta)}; & |e_1\rangle &= \sin(\theta/2)|VB\rangle - \cos(\theta/2)|CT\rangle \end{aligned} \quad (F.5)$$

Les moments dipolaires permanents et de transitions des états propres sont alors parallèles à $\mathbf{z}$ avec :

$$\mathbf{M}_{g,e_1} = -\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)\mu; \quad \mathbf{M}_g = \sin^2(\theta/2)\mu; \quad \mathbf{M}_{e_1} = \cos^2(\theta/2)\mu \quad (F.6)$$

L'hyperpolarisabilité quadratique de ce système s'exprime alors, à fréquence d'excitation nulle, en fonction de l'équation (1.11) établie dans le chapitre 1 :

$$\beta_{zzz} = \frac{M_{g,e_1}^2(M_{e_1} - M_g)}{(E_1 - E_g)^2} = \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \left(2\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - 1\right) \frac{\sin^2\theta\mu^3}{4t^2} \quad (F.7)$$

Les autres susceptibilités moléculaires s'expriment également simplement en fonction de θ et μ . Ainsi la susceptibilité cubique d'un dipôle unidimensionnel a été comparée à celle d'un quadripôle unidimensionnel dans la référence [40]. On remarque que β_{zzz} s'annule pour $\sin^2(\theta/2) = 1/2$. Dans ce cas les dipôles permanents des états fondamentaux et excités de la molécule sont égaux [6] et l'expression de β pour un modèle à deux niveaux implique l'annulation de l'hyperpolarisabilité quadratique [39, 5].

Octupôle plan D_{3h}

Nous nous intéressons à présent au cas $n = 3$. L'axe $\mathbf{z}$ est alors parallèle à l'axe C_3 de la molécule et l'axe $\mathbf{x}$ est un axe C_2 orthogonal à $\mathbf{z}$. $\mathbf{y}$ est alors défini de telle sorte à former un trièdre direct. La diagonalisation de la matrice (7.2) décrivant une telle molécule fournit les énergies et vecteurs propres en fonction d'un paramètre θ

suivant [151] :

$$\begin{aligned}
 E_{VB} + E_{CT} - 2T &= 0 \\
 E_{VB} - E_{CT} - 2T &= 2t\sqrt{3}\cotan(\theta) \\
 E_g &= -\sqrt{3}\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |g\rangle = \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{3}}\Sigma_{j=1}^3|CT_j\rangle \\
 E_1 = E_2 &= 3T + \sqrt{3}t\cotan(\theta); \text{ avec } |e_1\rangle = \frac{|CT_3\rangle - |CT_1\rangle}{\sqrt{2}} \\
 \text{et } |e_2\rangle &= \frac{-|CT_3\rangle + 2|CT_2\rangle - |CT_1\rangle}{\sqrt{6}} \\
 E_3 &= \sqrt{3}\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |e_3\rangle = \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{3}}\Sigma_{j=1}^3|CT_j\rangle
 \end{aligned} \tag{F.8}$$

Les vecteurs propres $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$ ont été définis en utilisant la technique d'orthonormalisation de Schmidt. Les dipôles des formes zwitterioniques s'expriment comme : $\mu_1 = \mu(1, 0, 0)$, $\mu_2 = \mu(-1/2, \sqrt{3}/2, 0)$ et $\mu_3 = \mu(-1/2, -\sqrt{3}/2, 0)$. Les moments permanents et de transition des états propres, calculés dans la référence [151] dans un repère différent, s'expriment comme :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_{g,e_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\sin(\theta/2)(\mu_3 - \mu_1) = \frac{-\mu}{\sqrt{2}}\sin(\theta/2)(\sqrt{3}/2, 1/2, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_2} &= \frac{1}{3\sqrt{2}}\sin(\theta/2)(-\mu_3 + 2\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{\sqrt{2}}\sin(\theta/2)(-1/2, \sqrt{3}/2, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_1,e_2} &= -\frac{1}{2\sqrt{3}}(\mu_3 - \mu_1) = \frac{\mu}{2}(\sqrt{3}/2, 1/2, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_3} &= \frac{-1}{3}\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) = 0 \\
 \mathbf{M}_{e_1,e_3} &= \frac{-1}{\sqrt{6}}\cos(\theta/2)(\mu_3 - \mu_1) = \frac{\mu}{\sqrt{2}}\cos(\theta/2)(\sqrt{3}/2, 1/2, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_2,e_3} &= \frac{-1}{3\sqrt{2}}\cos(\theta/2)(-\mu_3 + 2\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{\sqrt{2}}\cos(\theta/2)(-1/2, \sqrt{3}/2, 0) \\
 \mathbf{M}_g &= \frac{1}{3}\sin^2(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) = 0; \quad \mathbf{M}_{e_3} = \frac{1}{3}\cos^2(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) = 0 \\
 \mathbf{M}_{e_1} &= \frac{1}{2}(\mu_3 + \mu_1) = \frac{\mu}{2}(1/2, -\sqrt{3}/2, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_2} &= \frac{1}{6}(\mu_3 + 2\mu_2 + \mu_1) = \frac{\mu}{2}(-1/2, \sqrt{3}/2, 0)
 \end{aligned} \tag{F.9}$$

Ces expressions permettent d'associer les états propres de la molécule aux représentations irréductibles du groupe de symétrie D_{3h} comme discuté au cours du chapitre 7. Ces symétries permettent de conclure que les susceptibilités linéaires et quadratiques ne prennent pas en compte le niveau $|e_3\rangle$.

L'hyperpolarisabilité quadratique calculée est la même que dans la référence [151] en inversant les axes $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ (à un facteur 6 près dont l'origine reste obscure) :

$$\beta_{xyy} = \beta_{yyx} = \beta_{yyx} = -\beta_{xxx} = \frac{\mu^3}{4} \sin^2(\theta/2) \frac{1}{(\sqrt{3}t \cotan(\theta/2) + 3T)^2} \quad (F.10)$$

F.2 Modèle VB- $n(2CT)$

Le modèle VB- nCT n'est pas applicable tel quel aux complexes de $Zn(II)$ considérés dans le chapitre 7. En effet les 6 transferts de charges du complexe D_3 présenté sur la figure F.2 ne sont pas équivalents. S'ils étaient supposés équivalents, le complexe D_3 tendrait vers une symétrie O_h centrosymétrique. Le modèle considéré doit donc mettre en évidence que les transferts de charge des ligands bipyridines sont couplés deux à deux, d'où l'appellation VB- $n(2CT)$. Comme les études d'absorption linéaire des complexes de symétrie C_{2v} , D_{2d} et D_3 ont montré l'absence d'interaction entre deux ligands [37], nous allons supposer que l'intégrale d'échange entre deux états zwitterioniques CT_j et CT_k est égale à T si j et k sont les deux branches d'un même ligand et égale à 0 sinon (voir figure F.2).

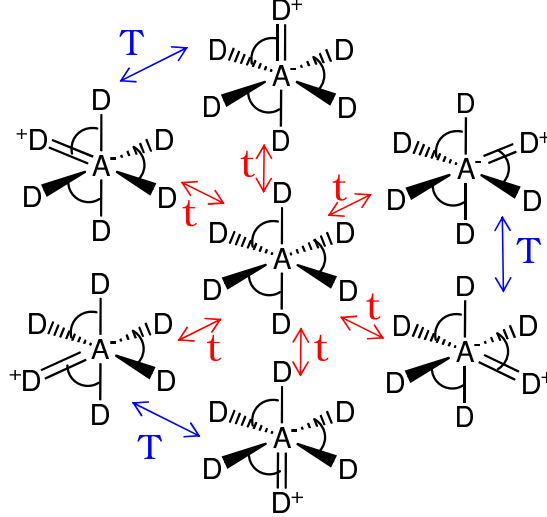


FIG. F.2 – Modèle à 7 niveaux d'une molécule octupolaire de symétrie D_3 possédant un groupement électro-attracteur central ($Zn(II)$ par la suite) et 6 groupements électro-donneurs. Seuls les états zwitterioniques d'un même ligand bidentate sont supposés interagir.

Une molécule possédant n ligand bidentates va donc être décrite par un modèle VB- $n(2CT)$ utilisant une base de $2n + 1$ niveaux énergétiques. L'Hamiltonien de ce

système s'exprime alors dans la base de l'état neutre et des états zwitterioniques de la molécule comme :

$$H_{2(n)} = \begin{pmatrix} E_{VB} & -t & -t & -t & \cdots & -t & -t \\ -t & E_{CT} & -T & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -t & -T & E_{CT} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & \ddots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & \cdots & 0 & E_{CT} & -T \\ -t & 0 & 0 & \cdots & 0 & -T & E_{CT} \end{pmatrix} \quad (F.11)$$

Cette expression signifie que les états $|CT_{2j-1}\rangle$ et $|CT_{2j}\rangle$ pour $1 \leq j \leq n$ correspondent aux transferts de charge des deux branches d'une même bipyridine. La matrice (F.11) peut être diagonalisée en utilisant des outils mathématiques équivalents au cas de l'équation (F.1). Les énergies propres sont données par :

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2}[E_{VB} + E_{CT} - T] - \frac{1}{2}\sqrt{[E_{VB} - E_{CT} - T]^2 + 8nt^2} \\ E_1 &= E_2 = \dots = E_{n-1} = E_{CT} - T \\ E_n &= E_{n+1} = \dots = E_{2n-1} = E_{CT} + T \\ E_{2n} &= \frac{1}{2}[E_{VB} + E_{CT} - T] + \frac{1}{2}\sqrt{[E_{VB} - E_{CT} - T]^2 + 8nt^2} \end{aligned} \quad (F.12)$$

On introduit à nouveau un paramètre θ ainsi qu'une origine des énergies avec :

$$\begin{aligned} E_{VB} + E_{CT} - T &= 0 \\ E_{VB} - E_{CT} - T &= 2t\sqrt{2n}\cotan(\theta) \end{aligned} \quad (F.13)$$

Ces hypothèses permettent de simplifier l'écriture des vecteurs et valeurs propres de $H_{2(n)}$ avec :

$$\begin{aligned} E_g &= -\sqrt{2n}\frac{t}{\sin(\theta/2)}; \quad |g\rangle = \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{2n}}\sum_{j=1}^{2n}|CT_j\rangle \\ E_1 &= \dots = E_{n-1} = \sqrt{2n}t\cotan(\theta); \\ &\text{avec } |e_j\rangle = \frac{|CT_{2j+1}\rangle + |CT_{2j+2}\rangle - |CT_1\rangle - |CT_2\rangle}{2} \quad 1 \leq j \leq n-1 \\ E_n &= \dots = E_{2n-1} = 2T + \sqrt{2n}t\cotan(\theta); \\ &\text{avec } |e_{n+j-1}\rangle = \frac{|CT_{2j}\rangle - |CT_{2j-1}\rangle}{\sqrt{2}} \quad 1 \leq j \leq n \\ E_{2n} &= \sqrt{2n}\frac{t}{\sin(\theta/2)}; \quad |e_{2n}\rangle = \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{2n}}\sum_{j=1}^{2n}|CT_j\rangle \end{aligned} \quad (F.14)$$

Comme précédemment, les $n - 1$ vecteurs propres dégénérés $(e_1, \dots, e_{n-1})$ ne forment pas une base orthonormée. L'orthonormalisation est effectuée pour les complexes D_{2d} et D_3 dans le chapitre 7. Les vecteurs propres $(e_n, \dots, e_{2n-1})$ forment par contre une base orthonormée dans l'hypothèse d'un couplage nul entre les ligands. Toutefois cette base ne reflète pas directement la symétrie du système comme dans le cas d'un complexe de symétrie D_3 (voir chapitre 7).

Nous utilisons ici les mêmes hypothèses sur les dipôles électroniques que dans le cas du modèle VB- n CT. Nous allons maintenant exprimer les moments de transition pour les trois symétries considérées C_{2v} , D_{2d} et D_3 .

Complexe C_{2v}

Les vecteurs et valeurs propres de la matrice (7.3) s'expriment à nouveau en fonction d'un paramètre θ avec :

$$\begin{aligned} E_{VB} + E_{CT} - T &= 0; & E_{VB} - E_{CT} - T &= 2t\sqrt{2}\cotan(\theta) \\ E_g &= -\sqrt{2}\frac{t}{\sin(\theta)}; & |g\rangle &= \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{2}}(|CT_1\rangle + |CT_2\rangle) \\ E_1 &= 2T + \sqrt{2}t\cotan(\theta); & |e_1\rangle &= \frac{|CT_2\rangle - |CT_1\rangle}{\sqrt{2}} \\ E_2 &= \sqrt{2}\frac{t}{\sin(\theta)}; & |e_2\rangle &= \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{2}}(|CT_1\rangle + |CT_2\rangle) \end{aligned} \quad (F.15)$$

Le repère est choisi de telle sorte à placer le ligand bipyridine dans le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ avec $\mathbf{z}$ l'axe C_2 (voir figure 7.9). L'angle d'ouverture entre les deux transferts de charge est supposé être 60° comme imposé par la géométrie de la bipyridine. Les dipôles des formes zwitterioniques de la molécule s'écrivent alors : $\mu_1 = \mu(1/2, 0, \sqrt{3}/2)$ et $\mu_2 = \mu(-1/2, 0, \sqrt{3}/2)$. Ainsi les moments dipolaires permanents et de transition des états propres s'expriment dans le repère de travail selon :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{g,e_1} &= \frac{1}{2}\sin(\theta/2)(\mu_2 - \mu_1) = \frac{-\mu}{2}\sin(\theta/2)(1, 0, 0) \\ \mathbf{M}_{g,e_2} &= \frac{-1}{2}\cos(\theta/2)\sin(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2) = \frac{-\sqrt{3}\mu}{2}\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)(0, 0, 1) \\ \mathbf{M}_{e_1,e_2} &= \frac{-1}{2}\cos(\theta/2)(\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{2}\cos(\theta/2)(1, 0, 0) \\ \mathbf{M}_g &= \frac{1}{2}\sin^2(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2}\sin^2(\theta/2)(0, 0, 1) \\ \mathbf{M}_{e_1} &= \frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2}(0, 0, 1) \\ \mathbf{M}_{e_2} &= \frac{1}{2}\cos^2(\theta/2)(\mu_1 + \mu_2) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2}\cos^2(\theta/2)(0, 0, 1) \end{aligned} \quad (F.16)$$

On observe que ces moments dipolaires sont soit dirigés selon $\mathbf{x}$, soit selon $\mathbf{z}$. Ils permettent d'établir que l'état fondamental et l'état $|e_2\rangle$ sont de symétrie A_1 dans le groupe C_{2v} et que l'état $|e_1\rangle$ est lui de symétrie B_1 . Or l'axe $\mathbf{z}$ est de symétrie A_1 et l'axe $\mathbf{x}$ de symétrie B_1 . Comme le produit des deux objets de symétrie A_1 (pair) ou B_1 (impair) sont de symétrie A_1 , les moments permanents et le dipôle de transition entre $|g\rangle$ et $|e_2\rangle$ sont tous dirigés selon $\mathbf{z}$. Par contre le produit d'un objet de symétrie A_1 par un objet de symétrie B_1 est de symétrie B_1 , c'est pourquoi les dipôles de transition liant l'état $|e_1\rangle$ aux deux autres sont dirigés selon $\mathbf{x}$.

Ce modèle d'une molécule C_{2v} est équivalent en symétrie à celui étudié par S. Brasselet *et al* mais présente l'avantage de ne dépendre que de deux paramètres θ et μ [56, 154]. Ainsi l'hyperpolarisabilité quadratique à fréquence nulle s'exprime à partir de la théorie de perturbation de Ward [32] comme :

$$\begin{aligned}\beta_{zzz} &= \frac{-3\sqrt{3}\mu^3}{8}\cos^2(\theta/2)\sin^2(\theta/2)(2\sin^2(\theta/2) - 1)\frac{\sin^2\theta\mu^3}{8t^2} \\ \beta_{xxz} = \beta_{zxx} = \beta_{zzx} &= \frac{\sqrt{3}\mu^3}{8}\cos^2(\theta/2)\sin^2(\theta/2)\left(\frac{1}{(\sqrt{2}t\cotan(\theta/2) + 2T)^2} + \frac{2\sin\theta}{2t^2\cotan(\theta/2) + 2\sqrt{2}tT}\right)\end{aligned}\quad (\text{F.17})$$

β_{zzz} varie avec θ de manière identique à la susceptibilité quadratique d'une molécule dipolaire unidimensionnelle (équation (F.7)) car cette composante ne fait intervenir que deux niveaux électroniques de polarités parallèles à $\mathbf{z}$. En effet négliger l'état e_1 revient à projeter la molécule selon l'axe $\mathbf{z}$ et donc à considérer un système $C_{\infty v}$.

Complexe D_{2d}

Comme précédemment, nous allons donner les énergies et fonctions d'onde propres qui correspondent à la diagonalisation de la matrice (7.4) présentée dans le chapitre 7 :

$$\begin{aligned}E_g &= -2\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |g\rangle = \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{2}\Sigma_{j=1}^4|CT_j\rangle \\ E_1 &= 2t\cotan(\theta); \quad |e_1\rangle = \frac{|CT_4\rangle + |CT_3\rangle - |CT_1\rangle - |CT_2\rangle}{2} \\ E_2 = E_3 &= 2T + 2t\cotan(\theta); \quad |e_2\rangle = \frac{|CT_2\rangle - |CT_1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |e_3\rangle = \frac{|CT_4\rangle - |CT_3\rangle}{\sqrt{2}} \\ E_4 &= 2\frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |e_4\rangle = \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{2}\Sigma_{j=1}^4|CT_j\rangle\end{aligned}\quad (\text{F.18})$$

Le repère de travail dans le cas du complexe D_{2d} est présenté sur la figure 7.10 où $\mathbf{z}$ est parallèle à l'axe S_4 et $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ sont des axes C_2 orthogonaux entre eux et orthogonaux

à $\mathbf{z}$ en formant un trièdre direct. Ainsi les dipôles permanents des quatres formes zwitterioniques sont : $\mu_1 = \mu(1/2\sqrt{2}, -1/2\sqrt{2}, \sqrt{3}/2)$, $\mu_2 = \mu(-1/2\sqrt{2}, 1/2\sqrt{2}, \sqrt{3}/2)$, $\mu_3 = \mu(1/2\sqrt{2}, 1/2\sqrt{2}, -\sqrt{3}/2)$ et $\mu_4 = \mu(-1/2\sqrt{2}, -1/2\sqrt{2}, -\sqrt{3}/2)$. Par conséquent les moments dipolaires des états propres sont donnés par :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_{g,e_1} &= \frac{1}{4} \sin(\theta/2) (\mu_4 + \mu_3 - \mu_2 - \mu_1) = \frac{-\sqrt{3}\mu}{2} \sin(\theta/2) (0, 0, 1) \\
 \mathbf{M}_{g,e_2} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_3} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (\mu_4 - \mu_3) = \frac{-\mu}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_4} &= \frac{-1}{4} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) = 0 \\
 \mathbf{M}_{e_1,e_2} &= \frac{-1}{2\sqrt{2}} (\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{2\sqrt{2}} (1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_1,e_3} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\mu_2 - \mu_1) = \frac{-\mu}{2\sqrt{2}} (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_2,e_3} &= 0 \\
 \mathbf{M}_{e_1,e_4} &= \frac{-1}{4} \cos(\theta/2) (\mu_4 + \mu_3 - \mu_2 - \mu_1) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2} \cos(\theta/2) (0, 0, 1) \\
 \mathbf{M}_{e_2,e_4} &= \frac{-1}{2\sqrt{2}} \cos(\theta/2) (\mu_2 - \mu_1) = \frac{\mu}{2\sqrt{2}} \cos(\theta/2) (1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_{e_3,e_4} &= \frac{-1}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (\mu_4 - \mu_3) = \frac{\mu}{2\sqrt{2}} \cos(\theta/2) (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0) \\
 \mathbf{M}_g &= \frac{1}{4} \sin^2(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) = 0 \\
 \mathbf{M}_{e_1} &= \frac{1}{4} (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) = 0 \\
 \mathbf{M}_{e_2} &= \frac{1}{2} (\mu_1 + \mu_2) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2} (0, 0, 1); \quad \mathbf{M}_{e_3} = \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4) = \frac{-\sqrt{3}\mu}{2} (0, 0, 1) \\
 \mathbf{M}_{e_4} &= \frac{1}{4} \cos^2(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) = 0
 \end{aligned} \tag{F.19}$$

La discussion sur les symétries de ces différents états et leurs interactions est présentée dans le chapitre 7. Il est toutefois intéressant de noter que les états $|g\rangle$, $|e_1\rangle$ et $|e_4\rangle$ pris indépendamment se comportent comme une quadripôle linéaire centrosymétrique où tous les dipôles permanents sont nuls [40]. En effet, négliger les états $|e_2\rangle$ et $|e_3\rangle$ revient à projeter la molécule selon l'axe $\mathbf{z}$ et donc à obtenir une molécule de symétrie $D_{\infty h}$.

En ce qui concerne l'hyperpolarisabilité quadratique de ce complexe, à fréquence nulle (ou hors résonnance quand les conditions de Kleinman sont remplies), une seule

composante cartésienne est à prendre en compte, β_{xyz} , exprimée comme :

$$\beta_{xyz} = \frac{-\sqrt{3}\mu^3}{16} \frac{\sin^2(\theta/2)}{2\cotan(\theta/2) + 2T} \left(\frac{1}{2\cotan(\theta/2) + 2T} + \frac{1}{2\cotan(\theta/2)} \right) \quad (F.20)$$

Complexe D_3

La particularité du complexe D_3 vis-à-vis des autres molécules considérées jusqu'à présent concerne ses propriétés de chiralité. En effet la projection des dipôles permanents des formes zwitterioniques dans le repère de travail est différente selon que le complexe considéré est une hélice gauche ou droite. Toutefois les deux énantiomères vont présenter la même anisotropie moléculaire. C'est pourquoi nous nous intéresserons à une hélice droite présentée sur les figures 7.11-c,-d et F.2.

Quelque soit l'énantiomère considéré, la diagonalisation de la matrice (7.5) donne les mêmes résultats :

$$\begin{aligned} E_g &= -\sqrt{6} \frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |g\rangle = \cos(\theta/2)|VB\rangle + \frac{\sin(\theta/2)}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 |CT_j\rangle \\ E_1 &= E_2 = \sqrt{6}t\cotan(\theta); \text{ avec } |e_1\rangle = \frac{|CT_6\rangle + |CT_5\rangle - |CT_2\rangle - |CT_1\rangle}{2} \\ &\text{et } |e_2\rangle = \frac{-|CT_6\rangle - |CT_5\rangle + 2|CT_4\rangle + 2|CT_3\rangle - |CT_1\rangle - |CT_2\rangle}{2\sqrt{3}} \\ E_3 &= E_4 = E_5 = 2T + \sqrt{6}t\cotan(\theta); \text{ avec } |e_3\rangle = \frac{|CT_2\rangle - |CT_1\rangle}{\sqrt{2}} \\ &|e_4\rangle = \frac{|CT_4\rangle - |CT_3\rangle}{\sqrt{2}} \text{ et } |e_5\rangle = \frac{|CT_6\rangle - |CT_5\rangle}{\sqrt{2}} \\ E_6 &= \sqrt{6} \frac{t}{\sin(\theta)}; \quad |e_6\rangle = \sin(\theta/2)|VB\rangle - \frac{\cos(\theta/2)}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 |CT_j\rangle \end{aligned} \quad (F.21)$$

Comme indiqué sur la figure 7.11, l'axe z est parallèle à l'axe C_3 , l'axe x parallèle à un axe C_2 et y complète le trièdre direct. Ce repère est équivalent à celui utilisé pour étudier une molécule octupolaire plane de symétrie D_{3h} . L'angle d'ouverture entre les deux transferts de charge d'un même ligand est toujours supposé égal à 60° . Les expressions des moments dipolaires permanents et de transition des états propres sont nettement plus complexes que dans le cas des molécules précédentes car elles font intervenir le sinus et le cosinus de $\pi/12$ qui dépendent du coefficient $A = \sqrt{2 + \sqrt{3}}$ avec $\cos(\pi/12) = A/2$ et $\sin(\pi/12) = 1/2A$. Dans le cas d'une hélice droite, la projection des dipôles permanents des formes zwitterioniques du modèle

VB-3(2CT) donne :

$$\begin{aligned}
 \mu_1 &= \mu \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{-1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{6}} \right); \quad \mu_2 = \mu \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{6}} \right) \\
 \mu_3 &= \mu \left(\frac{-1}{2\sqrt{2}A}, \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{1}{2A} + A \right), \frac{1}{\sqrt{6}} \right) \\
 \mu_4 &= \mu \left(\frac{-A}{2\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{1}{A} + \frac{A}{2} \right), \frac{-1}{\sqrt{6}} \right) \\
 \mu_5 &= \mu \left(\frac{-A}{2\sqrt{2}}, \frac{-1}{\sqrt{6}} \left(\frac{1}{A} + \frac{A}{2} \right), \frac{1}{\sqrt{6}} \right) \\
 \mu_6 &= \mu \left(\frac{-1}{2\sqrt{2}A}, \frac{-1}{\sqrt{6}} \left(\frac{1}{2A} + A \right), \frac{-1}{\sqrt{6}} \right)
 \end{aligned} \tag{F.22}$$

Pour simplifier les expressions des dipôles des états propres du système et les faire concorder avec les représentations irréductible du groupe D_3 , nous allons modifier les bases de fonctions d'onde propres correspondant à des niveaux dégénérés avec :

$$\begin{aligned}
 |e_1\rangle &= \frac{|CT_6\rangle + |CT_5\rangle - |CT_4\rangle - |CT_3\rangle}{2} \\
 |e_2\rangle &= \frac{-|CT_6\rangle - |CT_5\rangle - |CT_4\rangle - |CT_3\rangle + 2|CT_1\rangle + 2|CT_2\rangle}{2\sqrt{3}} \\
 |e_3\rangle &= \frac{(|CT_6\rangle - |CT_5\rangle) - (|CT_4\rangle - |CT_3\rangle)}{2} \\
 |e_4\rangle &= \frac{2(|CT_2\rangle - |CT_1\rangle) - (|CT_6\rangle - |CT_5\rangle) - (|CT_4\rangle - |CT_3\rangle)}{2\sqrt{3}} \\
 |e_5\rangle &= \frac{(|CT_2\rangle - |CT_1\rangle) + (|CT_6\rangle - |CT_5\rangle) + (|CT_4\rangle - |CT_3\rangle)}{\sqrt{6}}
 \end{aligned} \tag{F.23}$$

Les dipôles des états propres sont alors donnés par :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M}_{g,e_1} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \sin(\theta/2) (\mu_6 + \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{-\sqrt{3}\mu}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (0, 1, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_2} &= \frac{1}{6} \sin(\theta/2) (2\mu_2 + 2\mu_1 - \mu_6 - \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (1, 0, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_3} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \sin(\theta/2) ((\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\mu}{\sqrt{6}} \sin(\theta/2) (1, 0, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_4} &= \frac{1}{6} \sin(\theta/2) (2(\mu_2 - \mu_1) - (\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\mu}{\sqrt{6}} \sin(\theta/2) (0, 1, 0) \\
 \mathbf{M}_{g,e_5} &= \frac{1}{3\sqrt{2}} \sin(\theta/2) ((\mu_2 - \mu_1) + (\mu_6 - \mu_5) + (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{-\mu}{\sqrt{6}} \sin(\theta/2) (0, 0, 1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{M}_{g,e_6} &= \frac{-1}{6} \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6) = 0 \\
\mathbf{M}_{e_1,e_2} &= \mathbf{M}_{e_3,e_4} = \frac{-1}{4\sqrt{3}} (\mu_6 + \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{\sqrt{3}\mu}{4} (0, 1, 0) \\
\mathbf{M}_{e_1,e_3} &= \frac{1}{4} ((\mu_6 - \mu_5) + (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\sqrt{3}\mu}{4} (0, -1/3, -2\sqrt{2}/3) \\
\mathbf{M}_{e_1,e_4} &= \mathbf{M}_{e_2,e_3} = \frac{-1}{4\sqrt{3}} ((\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{-\mu}{4\sqrt{3}} (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_1,e_5} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} ((\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\mu}{2\sqrt{6}} (1, 0, 0) \tag{F.24} \\
\mathbf{M}_{e_1,e_6} &= \frac{-1}{2\sqrt{6}} \cos(\theta/2) (\mu_6 + \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2\sqrt{2}} \cos(\theta/2) (0, 1, 0) \\
\mathbf{M}_{e_2,e_4} &= \frac{1}{12} (4(\mu_2 - \mu_1) + (\mu_6 - \mu_5) + (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\mu}{6\sqrt{3}} (0, -1/3, 2\sqrt{2}/3) \\
\mathbf{M}_{e_2,e_5} &= \frac{1}{6\sqrt{2}} (2(\mu_2 - \mu_1) - (\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{\mu}{2\sqrt{6}} (0, 1, 0) \\
\mathbf{M}_{e_2,e_6} &= \frac{-1}{6} \cos(\theta/2) (2\mu_2 + 2\mu_1 - \mu_6 - \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{\sqrt{3}\mu}{2\sqrt{2}} \sin(\theta/2) (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_3,e_5} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (\mu_6 + \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{-\sqrt{3}\mu}{4\sqrt{2}} (0, 1, 0) \\
\mathbf{M}_{e_3,e_6} &= \frac{-1}{2\sqrt{6}} \cos(\theta/2) ((\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{-\mu}{2\sqrt{6}} \cos(\theta/2) (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_4,e_5} &= \frac{1}{6\sqrt{2}} (2\mu_2 + 2\mu_1 - \mu_6 - \mu_5 - \mu_4 - \mu_3) = \frac{\sqrt{3}\mu}{4} (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_4,e_6} &= \frac{-1}{6} \sin(\theta/2) (2(\mu_2 - \mu_1) - (\mu_6 - \mu_5) - (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{-\mu}{2\sqrt{6}} \cos(\theta/2) (0, 1, 0) \\
\mathbf{M}_{e_5,e_6} &= \frac{-1}{3\sqrt{2}} \cos(\theta/2) ((\mu_2 - \mu_1) + (\mu_6 - \mu_5) + (\mu_4 - \mu_3)) = \frac{-\mu}{2\sqrt{6}} \cos(\theta/2) (0, 0, 1) \\
\mathbf{M}_g &= \frac{1}{6} \sin^2(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6) = 0 \\
\mathbf{M}_{e_1} &= \mathbf{M}_{e_3} = \frac{1}{4} (\mu_5 + \mu_6 + \mu_3 + \mu_4) = \frac{-\mu}{4\sqrt{3}} (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_2} &= \mathbf{M}_{e_4} = \frac{1}{12} (\mu_5 + \mu_6 + \mu_3 + \mu_4 + 4\mu_1 + 4\mu_6) = \frac{\mu}{4\sqrt{3}} (1, 0, 0) \\
\mathbf{M}_{e_5} &= \frac{1}{6} (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6) = 0 \\
\mathbf{M}_{e_6} &= \frac{1}{6} \cos^2(\theta/2) (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6) = 0
\end{aligned}$$

Ces moments dipolaires permettent d'attribuer à chacun des états propres du système une représentation irréductible du groupe D_3 . Ainsi on observe que les trois états dégénérés $|e_3\rangle$, $|e_4\rangle$ et $|e_5\rangle$ correspondent à la dégénérescence d'états de symétrie E

et A_2 à cause de l'absence d'interaction entre les ligands.

Hors résonnance, les composantes cartésiennes d'une molécule D_3 sont les mêmes que celles d'une molécule D_{3h} . En effet les composantes β_{xyz} (plus toutes les permutations d'indices) n'apparaissent qu'à résonnance et n'interviennent que dans les composantes pseudo-vectorielles de β . Ainsi hors résonnance l'état de symétrie A_2 n'intervient pas, ce qui correspond à une projection de la molécule sur le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$. Dans ce cas on perd la tridimensionnalité de la molécule.

La chiralité de la molécule intervient quant à elle dans l'interaction des deux couples d'états E . Ainsi une hélice gauche présentera des moments dipolaires identiques pour les états $|e_1\rangle$ et $|e_2\rangle$ mais différents pour $|e_3\rangle$ et $|e_4\rangle$. Un modèle à 5 niveaux (un niveau A_1 et quatre niveaux E) est à priori le schéma le plus simple pour représenter une hélice plane possédant un axe d'ordre 3.

Toutefois la chiralité n'intervient pas dans les composantes de β hors résonnance mais seulement dans les composantes sphériques pseudo-vectorielles à résonnance. Des mesures de DHL sur des molécules chirales ont d'ailleurs montré des composantes pseudo-vectorielles non-négligeables [54].

À fréquence nulle, l'hyperpolarisabilité de la molécule s'écrit :

$$\begin{aligned} \beta_{xyy} = \beta_{yyx} = \beta_{yyx} = -\beta_{xxx} = \frac{\mu^3}{32\sqrt{3}} \sin^2(\theta/2) & \left[\frac{-9}{(\sqrt{6}t \cotan(\theta/2))^2} \right. \\ & \left. + \frac{1}{(\sqrt{6}t \cotan(\theta/2) + 2T)^2} + \frac{2}{(\sqrt{6}t \cotan(\theta/2)(\sqrt{6}t \cotan(\theta/2) + 2T)} \right] \end{aligned} \quad (F.25)$$

Pour toutes les molécules considérées, nous nous sommes limités aux expressions des hyperpolarisabilités quadratiques hors résonnance car notre but premier est d'étudier l'anisotropie moléculaire en fonction des paramètres géométriques des complexes. Toutefois les autres susceptibilités moléculaires ainsi que l'apparition de composantes pseudo-vectorielles dans les polarisabilités peuvent être également analysées à l'aide de ce modèle.

Bibliographie

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :118–119, 1961.
- [2] D. S. Chemla, J.-L. Oudar, and J. Jerphagnon. *Phys. Rev. B*, 12 :4534–4546, 1975.
- [3] J. Zyss, J.-F. Nicoud, and M. Coquillay. *J. Chem. Phys.*, 81 :4160–4167, 1984.
- [4] J. Zyss, S. Brasselet, V. R. Thalladi, and G. R. Desiraju. *J. Chem. Phys.*, 109 :658–669, 1998.
- [5] J.-L. Oudar. *J. Chem. Phys.*, 67 :446, 1977.
- [6] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, and M. Blanchard-Desce. *Chem. Phys. Lett.*, 257 :531–537, 1996.
- [7] M. Cho, S.-Y. An, H. Lee, I. Ledoux, and J. Zyss. *J. Chem. Phys.*, 116 :9165–9173, 2002.
- [8] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, and R. Wortmann. *Chem. Eur. J.*, 3 :109, 1997.
- [9] I. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss, R. Hann, P. Gordon, D. Bothwell, S. Gupta, S. Allen, P. Robin, E. Chastaing, and J. C. Dubois. *Europhys. Lett.*, 3 :803–809, 1987.
- [10] H. Le Breton, J.-F. Létard, R. Lapouyade, A. Le Calvez, R. Maleck Rassoul, E. Freysz, A. Ducasse, C. Belin, and J.-P. Morand. *Chem. Phys. Lett.*, 242 :604–616, 1995.
- [11] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama. *Appl. Phys. Lett.*, 49 :248, 1986.
- [12] D. S. Chemla and J. Zyss (Editors). *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press, 1987.
- [13] J. Zyss (Editor). *Molecular Nonlinear Optics : Materials, Physics and Devices*. Academic Press, 1993.

- [14] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, and W. H. Steier. *Science*, 288 :119–122, 2000.
- [15] P. Labbe, A. Donval, R. Hierle, E. Toussaere, and J. Zyss. *C. R. Physique*, 3 :543–554, 2002.
- [16] F. Charra, F. Devaux, J.-M. Nunzi, and P. Raimond. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :2440–2443, 1992.
- [17] C. Fiorini, F. Charra, and J.-M. Nunzi. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11 :2347–2357, 1994.
- [18] M. Dumont and A. El Osman. *Chem. Phys.*, 245 :437–447, 1999.
- [19] J. Si, J. Qiu, K. Kitaoka, and K. Hirao. *J. Appl. Phys.*, 89 :2029, 2001.
- [20] A. Apostoluk, D. Chapron, G. Gadret, B. Sahraoui, J.-M. Nunzi, C. Fiorini-Debuisschert, and P. Raimond. *Opt. Lett.*, 27 :2028–2030, 2004.
- [21] R. Piron, E. Toussaere, D. Josse, S. Brasselet, and J. Zyss. *Opt. Lett.*, 25 :1255–1257, 2000.
- [22] D.A. Dombeck, K.A. Kasischke, H.D. Vishwasrao, M. Ingelsson, B.T. Hyman, and W.W. Webb. *PNAS*, 100 :7081–7086, 2003.
- [23] L. Moreaux, O. Sandre, M. Blanchard-Desce, and J. Mertz. *Opt. Lett.*, 25 :320–322, 2000.
- [24] T. V. Galstyan, R. Birabassov, F. Dechamplain, and A. Ritcey. *Opt. Lett.*, 649 :649–651, 1999.
- [25] H. Ono, A. Emoto, N. Kawatsuki, and T. Hasegawa. *Optics Express*, 11 :2379–2382, 2003.
- [26] D. Wright, E. Brasselet, J. Zyss, G. Langer, and W. Kern. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 :325–330, 2004.
- [27] S. Brasselet and J. Zyss. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15 :257–287, 1998.
- [28] S. Brasselet and J. Zyss. *Opt. Lett.*, 22 :1464–1466, 1997.
- [29] C. Fiorini, F. Charra, J. M. Nunzi, and P. Raimond. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14 :1984–2003, 1997.
- [30] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 1992.
- [31] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford, 1995.
- [32] B. J. Orr and J. F. Ward. *Mol. Phys.*, 20 :513–526, 1971.
- [33] M. A. Diaz Garcia. *Propiedades ópticas no lineales de materiales metaloorgánicos*. PhD thesis, Université Autonome de Madrid, 1995.

-
- [34] J. Brunel, O. Mangin, A. Jutand, I. Ledoux, J. Zyss, and M. Blanchard-Desce. *Chem. Mater.*, 15 :4139–4148, 2003.
- [35] B. R. Cho, S. B. Park, S. J. Lee, K. H. Son, S. H. Lee, M.-J. Lee, J. Yoo, Y. K. Lee, G. J. Lee, T. I. Kang, M. Cho, and S.-J. Jeon. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 :6421–6422, 2001.
- [36] C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet, and J. Zyss. *Chem. Phys.*, 245 :243–261, 1999.
- [37] K. Sénéchal, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, and J. Zyss. *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :4561–4562, 2002.
- [38] L. Viau. *Complexes octupolaires pour l’Optique Non-Linéaire : de la molécule aux matériaux*. PhD thesis, Université de Rennes I, 2003.
- [39] J.-L. Oudar and D. S. Chemla. *J. Chem. Phys.*, 66 :2664, 1977.
- [40] M. Barzoukas and M. Blanchard-Desce. *J. Chem. Phys.*, 113 :3951–3959, 2000.
- [41] L. Ventelon. *Élaboration de molécules pour l’absorption à deux photons : Vers des matériaux efficaces pour la limitation optique*. PhD thesis, Université de Paris VI, 2001.
- [42] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, and J. S. Lindsey. *Photochemistry and Photobiology*, 68 :141–142, 1998.
- [43] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Processus d’interaction entre photons et atomes*, chapter V-D. Éditions du CNRS, 1988.
- [44] P. D. Maker. *Phys. Rev. A*, 1 :923–951, 1970.
- [45] G. D. Boyd and D. A. Kleinman. *J. Appl. Phys.*, 39 :3597, 1968.
- [46] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg, and J. W. Pierce. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12 :2102–2116, 1995.
- [47] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, and W. R. Bosenberg. *Opt. Lett.*, 21 :591–593, 1996.
- [48] V. Le Floc’h, S. Brasselet, J.-F. Roch, and J. Zyss. *J. Phys. Chem. B*, 107 :12403–12410, 2003.
- [49] O. F. J. Noordman and N. F. van Hulst. *Chem. Phys. Lett.*, 253 :145–150, 1996.
- [50] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, and A. Persoons. *Rev. Sci. Instrum.*, 69 :2233–2241, 1998.
- [51] J. Zyss. *J. Chem. Phys.*, 98 :6583, 1993.

- [52] D. A. Kleinman. *Phys. Rev.*, 126 :1977–1979, 1962.
- [53] R. Piron. *Contrôle cohérent par orientation tout-optique de la non-linéarité quadratique de couches minces et microcavités organiques à base de molécules multipolaires*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2002.
- [54] S. F. Hubbard, R. G. Petschek, K. D. Singer, N. D'Sidocky, C. Hudson, L. C. Chien, C. C. Henderson, and P. A. Cahill. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15 :289–301, 1998.
- [55] W. J. Thompson. *Angular Momentum*. Wiley Interscience, 1994.
- [56] S. Brasselet. *Processus Multipolaires en Optique Non-Linéaire dans les Milieux Moléculaires*. PhD thesis, Université de Paris XI Orsay, 1997.
- [57] S. Brasselet, S. Bidault, and J. Zyss. *C. R. Physique*, 3 :479–492, 2002.
- [58] P. R. Monson and W. M. McClain. *J. Chem. Phys.*, 53 :29–37, 1970.
- [59] W. M. McClain. *J. Chem. Phys.*, 55 :2789–2796, 1971.
- [60] W. M. McClain. *J. Chem. Phys.*, 57 :2264–2272, 1972.
- [61] W. M. McClain. *J. Chem. Phys.*, 58 :324–326, 1973.
- [62] V. Le Flo'h. *Caractérisation de l'organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- [63] S. Bidault, S. Brasselet, and J. Zyss. *Opt. Lett.*, 29 :1242–1244, 2004.
- [64] D. Yelin and Y. Silberberg. *Optics Express*, 5 :169–175, 1999.
- [65] S. Brasselet, V. Le Flo'h, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, and A. Ibanez. *Phys. Rev. Lett.*, 2004 (sous presse).
- [66] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss. *Chem. Rev.*, 100 :1741–1753, 2000.
- [67] S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, and M. Irie. *J. Opt. Am. Soc. B*, 122 :12135–12141, 2000.
- [68] L. N. Lucas. *Dithienylcyclopentene optical switches : towards photoresponsive supramolecular materials*. PhD thesis, Université de Groningen, Pays-Bas, 2001.
- [69] S. Marguet. *Étude théorique et expérimentale de la relaxation des états excités du colorant laser DCM. Transfert d'électron intramoléculaire et photoisomérisation. Effets de solvant*. PhD thesis, Université de Paris XI Orsay, 1992.
- [70] H. Rau. *Photochemistry and Photophysics II*, chapter 4. J. F. Rausek (ed.) CRC Press, 1990.

-
- [71] F. Weigert. *Ann. Phys.*, 63 :681, 1920.
- [72] B.S. Nesparent and O.V. Stolbova. *Opt. Spectrosc.*, 10 :146, 1961.
- [73] A.M. Makushenko, B.S. Nesparent, and O.V. Stolbova. *Opt. Spectrosc.*, 31 :295, 1971.
- [74] T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova. *Applied Optics*, 23 :4309, 1984.
- [75] A. El Osman. *Étude des mécanismes d'orientation photoinduite de molécules de colorant dans des films de polymère*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1998.
- [76] A. El Osman and M. Dumont. *Proc. SPIE*, 3417 :36–47, 1998.
- [77] V. M. Churikov and C.-C. Hsu. *Opt. Commun.*, 190 :367–371, 2001.
- [78] M. Dumont. *Nonlinear Optics*, 25 :195–200, 2000.
- [79] M. Y. Shih, A. Shishido, and I. C. Khoo. *Opt. Lett.*, 26 :1140–1142, 2001.
- [80] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada. *Nature*, 412 :697–698, 2001.
- [81] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. Ober, J. W. Perry, and S. R. Marder. *Science*, 296 :1106–1109, 2002.
- [82] R. J. Glauber. in *Quantum Optics, Proceedings of E. Fermi International School in Physics*, page 15. R. J. Glauber (ed.) Academic Press, 1969.
- [83] U. Österberg and W. Margulis. *Opt. Lett.*, 11 :516–518, 1986.
- [84] R. H. Stolen and H. W. K. Tom. *Opt. Lett.*, 12 :585–587, 1987.
- [85] M. Ducloy. *Appl. Phys. Lett.*, 46 :1020–1022, 1985.
- [86] N. B. Baranova and B. Ya. Zel'dovich. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8 :27–32, 1991.
- [87] C. Fiorini. *Propriétés Optiques Non-Linéaires du Second Ordre Induites par Voie Optique dans des Milieux Moléculaires*. PhD thesis, Université de Paris XI Orsay, 1995.
- [88] Z. Sekkat and M. Dumont. *Appl. Phys. B*, 54 :486, 1992.
- [89] M. Dumont, Z. Sekkat, R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, and J. Delaire. *Nonlinear Opt.*, 5 :395, 1993.
- [90] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat. *Chem. Mater.*, 5 :229, 1993.
- [91] J.-M. Nunzi, C. Fiorini, and F. Charra. *Condensed Matter News*, 2 :6–10, 1993.
- [92] J.-M. Nunzi, F. Charra, C. Fiorini, and J. Zyss. *Chem. Phys. Lett.*, 219 :349–354, 1994.

- [93] C. Fiorini, F. Charra, J.-M. Nunzi, I. D. W. Samuel, and J. Zyss. *Opt. Lett.*, 20 :2469–2471, 1995.
- [94] C. Fiorini, J.-M. Nunzi, P. Raimond, C. Branger, M. Lequan, and R.-M. Lequan. *Synthetic Metals*, 115 :127–131, 2000.
- [95] R. Piron, D. Josse, S. Brasselet, J. Zyss, and G. Viscardi. *J. Phys. Chem. B*, 2004 (soumis).
- [96] L. Viau, S. Bidault, O. Maury, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, E. Ishow, K. Nakatani, and H. Le Bozec. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004 (soumis).
- [97] V. M. Churikov and C.-C. Hsu. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :2095–2097, 2000.
- [98] V. M. Churikov and C.-C. Hsu. *J. Opt. Soc. Am. B*, 18 :1722–1731, 2001.
- [99] P. N. Prasad and D. Williams. *Introduction to Nonlinear Effects in Molecules and Polymers*. Wiley, 1991.
- [100] J. Zyss and J.-L. Oudar. *Phys. Rev. A*, 26 :2028–2048, 1982.
- [101] I. Ledoux, J. Badan, J. Zyss, A. Migus, D. Hulin, J. Etchepare, G. Grillon, and A. Antonetti. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 :987–997, 1987.
- [102] S. X. Dou D. Josse and J. Zyss. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9 :1312–1319, 1992.
- [103] F. Mougél, K. Dardenne, G. Aka, A. Kahn-Harari, and D. Vivien. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16 :164–172, 1999.
- [104] V. Churikov, M. F. Hung, and C. C. Hsu. *Opt. Lett.*, 25 :960–962, 2000.
- [105] C. R. Moylan, S. Ermer, S. Lovejoy, I.-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, and R. J. Twieg. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :12950–12955, 1996.
- [106] F. G. Webster and W. C. McColgin. *U.S. Patent 3*, 852 :683, 1974.
- [107] N. Eilers-König. *Ultrafast relaxation after photoexcitation of the dyes DCM and LDS-750 in solution*. PhD thesis, Humboldt-Universität Berlin, 1999.
- [108] F. Micholetti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss. *Appl. Phys. Lett.*, 67 :2765, 1995.
- [109] F. Micholetti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss. *J. Appl. Phys.*, 80 :1773, 1996.
- [110] C. Fiorini and J. M. Nunzi. *Chem. Phys. Lett.*, 486 :415–420, 1998.
- [111] G. Xu, J. Si, X. Liu, Q. Yang, P. Ye, Z. Li, and Y. Shen. *Opt. Commun.*, 153 :95–98, 1998.
- [112] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.

-
- [113] J. M. Song, T. Inoue, H. Kawazumi, and T. Ogawa. *Analytical Sciences*, 15 :601–603, 1999.
 - [114] X. Yu, X. Zhong, Q. Li, S. Luo, Y. Chen, Y. Sui, and J. Yin. *Opt. Lett.*, 26 :220–222, 2001.
 - [115] C. Fiorini, F. Charra, P. Raimond, A. Lorin, and J. M. Nunzi. *Opt. Lett.*, 22 :1846–1848, 1997.
 - [116] S. X. Dou, E. Toussaere, T. Ben-Messaoud, A. Potter, D. Josse, G. Kranzelbinder, and J. Zyss. *Appl. Phys. Lett.*, 80 :165–167, 2002.
 - [117] D. Wright, E. Brasselet, J. Zyss, G. Langer, A. Pogantsch, K. F. Iskra, T. Neger, and W. Kern. *Optics Express*, 12 :325–330, 2004.
 - [118] G. Martin, S. Ducci, R. Hierle, D. Josse, and J. Zyss. *Appl. Phys. Lett.*, 83 :1086–1088, 2003.
 - [119] P. Lefin, C. Fiorini, and J.-M. Nunzi. *Pure Appl. Opt.*, 7 :71–82, 1998.
 - [120] T. Förster. *Delocalized excitation and excitation transfer*. In *Modern Quantum Chemistry*, pages 93–137. O. Sinanoglu, Ed., Vol. 3, Academic Press, 1965.
 - [121] S. Bidault, S. Brasselet, V. Le Floc’h, and J. Zyss. *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, 2004 (accepté).
 - [122] A. Penzkofer and W. Leupacher. *J. Luminesc.*, 37 :61–72, 1987.
 - [123] R. M. Clegg. *Fluorescence Resonance Energy Transfer*. In *Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy*, pages 179–252. Wang, X. F., Herman, B., Eds., Chemical Analysis Series Vol. 137, Wiley, 1996.
 - [124] X. Liu, G. Xu, J. Si, P. Ye, Z. Li, and Y. Shen. *J. Appl. Phys.*, 88 :3848–3852, 2000.
 - [125] G. Xu, Q. G. Yang, J. Si, X. Liu, P. Ye, Z. Li, and Y. Shen. *Opt. Commun.*, 159 :88–92, 1999.
 - [126] N. Matsuoka, K. Kitaoka, J. Si, K. Fujita, and K. Hirao. *Opt. Commun.*, 185 :467–472, 2000.
 - [127] C. Xu and W. W. Webb. *Topics in fluorescence Spectroscopy; Volume 5 : Nonlinear and Two-photon-Induced Fluorescence*, chapter 11. J. Lakowicz (ed.) Plenum Press, 1997.
 - [128] J. Chen, S. Machida, and Y. Yamamoto. *Opt. lett.*, 23 :676–678, 1998.
 - [129] S. Kluge, F. Budde, I. Dohnke, P. Rechsteiner, and J. Hulliger. *Appl. Phys. lett.*, 81 :247–249, 2002.

- [130] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, and A. Persoons. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :9320–9323, 1994.
- [131] C. Dhenaut, I. Ledoux, D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, and H. Le Bozec. *Nature*, 374 :339–342, 1995.
- [132] I. Ratera, S. Marcén, S. Montant, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, J. Veciana, J.-F. Létard, and E. Freysz. *Chem. Phys. Lett.*, 363 :245–251, 2002.
- [133] V. R. Thalladi, S. Brasselet, H.-C. Weiss, D. Bläser, A. K. Katz, H. L. Carell, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, and G. R. Desiraju. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :2563–2577, 1998.
- [134] J. Zyss, I. Ledoux-Rak, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, P. K. Thallapally, V. R. Thalladi, and G. R. Desiraju. *Chem. Mater.*, 15 :3063–3073, 2003.
- [135] J. Zyss, D. S. Chemla, and J.-F. Nicoud. *J. Chem. Phys.*, 74 :4800–4811, 1981.
- [136] O. R. Ewans and W. Lin. *Acc. Chem. Res.*, 25 :511–522, 2002.
- [137] M. Joffre, D. Yaron, R. J. Silbey, and J. Zyss. *J. Chem. Phys.*, 97 :5607–5615, 1992.
- [138] L. Viau, M. Even, O. Maury, D. M. Haddleton, and H. Le Bozec. *Macromol. Rapid Commun.*, 24 :630–635, 2003.
- [139] B. J. Coe, M. C. Chamberlain, J. P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J. C. Jeffery, S. Houbrechts, and A. Persoons. *Inorg. Chem.*, 36 :3284, 1997.
- [140] J.-B. Gaudry, L. Capes, P. Langot, S. Marcén, M. Kollmannsberger, O. Lavastre, E. Freysz, J.-F. Létard, and O. Kahn. *Chem. Phys. Lett.*, 324 :321–329, 2000.
- [141] L. Viau, C. Feuvrie, O. Maury, and E. Ischow. *Résultats non publiés*.
- [142] O. Maury, L. Viau, K. Sénéchal, B. Corre, J.-P. Guégan, T. Renouard, I. Ledoux, J. Zyss, and H. Le Bozec. *Chem. Eur. J.*, 2004 (sous presse).
- [143] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlín, K. Meerholz, and C. Bräuchle. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 :577–587, 1999.
- [144] T. Toury, J. Zyss, V. Chernyak, and S. Mukamel. *J. Phys. Chem. A*, 105 :5692–5703, 2001.
- [145] H. Meier, J. Gerold, H. Kolshorn, and B. Mühling. *Chem. Eur. J.*, 10 :360–370, 2004.
- [146] M. Ficher, A. El Osman, P.-A. Blanche, and M. Dumont. *Synthetic Metals*, 115 :2521, 2000.

-
- [147] S. Kume, M. Kurihara, and H. Nishihara. *Inorg. Chem.*, 7 :2194–2196, 2003.
- [148] A. Hilton, T. Renouard, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, and J. Zyss. *Chem. Commun.*, pages 2521–2522, 1999.
- [149] D. Lu, G. Chen, J. W. Perry, and W. A. Goddard. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :10670, 1994.
- [150] D. Lu, G. Chen, and W. A. Goddard. *J. Chem. Phys.*, 101 :4920, 1994.
- [151] M. Cho, H.-S. Kim, and S.-J. Jeon. *J. Chem. Phys.*, 108 :7114–7120, 1998.
- [152] H. Lee, S.-Y. An, and M. Cho. *J. Phys. Chem. B*, 103 :4992–4996, 1999.
- [153] D. Beljonne, W. Wenseleers, E. Zojer, Z. Shuai, H. Vogel, S. J. K. Pond, J. W. Perry, S. R. Marder, and J.-L. Brédas. *Adv. Funct. Mater.*, 12 :631–641, 2002.
- [154] J. Zyss and S. Brasselet. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, 7 :397–439, 1998.
- [155] H. Mesnil and F. Hache. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :4257, 2000.
- [156] H. Mesnil, M. C. Schanne-Klein, F. Hache, M. Alexandre, G. Lemerrier, and C. Andraud. *Phys. Rev. A*, 66 :013802, 2002.
- [157] J. Jerphagnon, D. S. Chemla, and R. Bonneville. *Advances in Physics*, 27 :609, 1978.
- [158] L. Ventelon, S. Charier, L. Moreaux, J. Mertz, and M. Blanchard-Desce. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40 :2098–2101, 2001.